

T H E S E

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Paul AMY

1970

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MIGRATION

DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS

T H E S E

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY

pour obtenir

le titre de DOCTEUR-INGENIEUR

par

Jean-Paul AMY

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA MIGRATION
DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS

Soutenue le 30 septembre 1970 devant la Commission d'Examen

J U R Y

Président	M. Ph. DUCHAUFOUR
Examineurs	M. F. JACQUIN M.M. METCHE
Membre invité	M. A. GRAUBY



UNIVERSITE DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRY

ASSESSEUR : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT

Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN -
CAPELLE - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE -
LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT -
CHAPELLE - GUERIN - WAHL

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET

Professeurs

MM. ROUBAULT	Géologie	DUCHAUFOR	Pédologie
VEILLET	Biologie Animale	GARNIER	Agronomie
BARRIOL	Chimie Théorique	NEEL	Chimie Organique Indust.
BIZETTE	Physique	BERNARD	Géologie Appliquée
GUILLIEN	Electronique	*CHAMPIER	Physique
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	*GAY	Chimie Biologique
BOLFA	Minéralogie	STEPHAN	Zoologie
NICLAUSE	Chimie	*CONDE	Zoologie
FAIVRE	Physique Appliquée	*WERNER	Botanique
AUBRY	Chimie Minérale	EYMAR	Calcul Différentiel et Intégral
COPPENS	Radiogéologie		
DUVAL	Chimie	FELDEN	Physique
FRUHLING	Physique	*GOSSE	Mécanique Physique
HILLY	Géologie	*DAVOINE	Physique
LE GOFF	Génie Chimique	MORN	Physique (1er Cycle)
SUHNER	Physique Expérimentale	*ROCCI	Géologie
CHAPON	Chimie Biologique	*Mme LUMER	Mathématiques
HEROLD	Chimie Minérale Industrielle	DELPUECH	Chimie Physique
B. SCHWARTZ	Exploitation Minière	Mlle HUET	Analyse Supérieure
MALAPRADE	Chimie	BLAZY	Minéralogie Appliquée
*MANGENOT	Botanique	N....	Chimie Biologique
CAYET	Physiologie	N....	Mécanique Appliquée
HADNI	Physique	N....	Méthodes Mathématiques de la Physique
*BASTICK	Chimie	N....	Mécanique Rationnelle

* Professeur titulaire à titre personnel.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	JANOT	Physique P.C. EPINAL
MM. GUDEFIN	Physique	CACHAN	Entomologie appl. (ENSA)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JACQUIN	Pédologie & Chimie Agri.
FRENTZ	Biologie Animale	HAINARD	Physique M.P.
NARI	Chimie (ISIN)	MARTIN	Chimie P.C.
DEVIOT	Physique du solide	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
FLECHON	Physique P.C.	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie	RIVAIL	Chimie Appliquée - CUCES
JURAIN	Géologie C.B.G.	DEPAIX	Probabilités et Statis- tiques
BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)		

MAITRES DE CONFERENCES

MM. VILLERMAUX	Génie chimique	HILY	Mathématiques P.C.
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	CASTRO	Chimie Organique
BAUMANN	Physique 1 ^o Cycle	DEXHEIMER	Botanique
DURAND	Physique	NOVERRAZ	Mathématiques
GRANGE	Physique (ISIN)	TOURET	Géologie
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N....	Maths Appliquées
CHAMBON	Exploitation Minière (Mines)	N....	Mathématiques
HUSSON	Physique (ENSEM)	N....	Mathématiques
WEISSLINGER	Physique	N....	Physiologie Animale
GERL	Physique (Mines)	N....	Chimie (ENSIC)
ROQUES	Chimie Minérale	N....	Laiterie (Ecole Lait.)
FERRIER	Mathématiques	N....	Chimie Organique
GILORMINI	Mécanique flui. ISIN	N....	Maths Appliquées

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - OVAEPT - RUYER - WEBER - PUJOL - SCHREIBER

REMERCIEMENTS

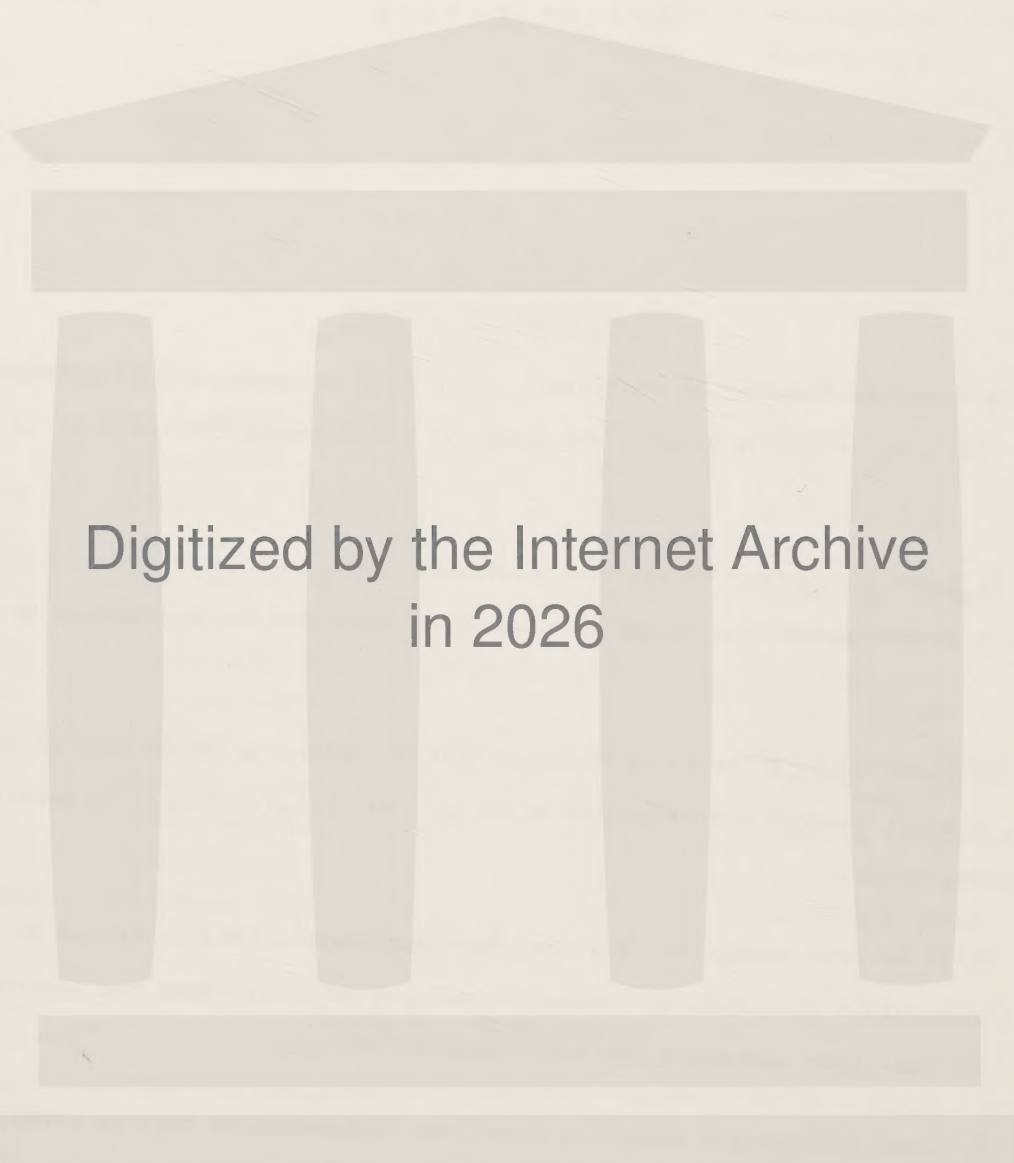
Je remercie Monsieur le Professeur DUCHAUFOUR qui a accepté la présidence de ce jury et qui a su me donner grâce à son précieux enseignement les bases de la Pédologie.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur JACQUIN qui, par ses attentions et ses conseils, a guidé et encouragé la réalisation de cette thèse.

Je tiens aussi à remercier Monsieur METCHE, Maître de Conférence en Biochimie Appliquée, d'avoir accepté d'être membre de ce jury et d'avoir corrigé la partie chimique de cette thèse.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur GRAUBY, Chef du Groupe de Radio-écologie Continentale du C.E.N. de Cadarache, qui m'a accueilli dans ses laboratoires et qui a tout fait pour améliorer mes conditions de travail.

Je tiens également à remercier pour leur collaboration tout le personnel du C.E.N. de Cadarache.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551920_0002

R E S U M E

Par distillation sélective du ruthénium-106, nous avons étudié la répartition de ce radionucléide dans l'environnement et sa migration dans les sols calcaires irrigués par les eaux du Rhône en aval de Marcoule et dans deux sols acides de la région de Nancy.

A l'aide de deux solutions synthétiques de complexes du nitrosylruthénium, formes sous lesquelles le ruthénium-106 est présent dans les rejets de l'usine de traitement des combustibles de Marcoule et d'une solution non complexée de chlorure de ruthénium, nous avons mis en évidence, par percolation et par agitation, les trois paramètres qui interviennent au cours de la sorption du ruthénium-106 dans les sols :

- la nature ionique des solutions;
- la vitesse de percolation ou le temps de contact sol-solution radioactive;
- la texture du sol, sa teneur en matière organique et son pH.

Nous pouvons signaler les faits suivants :

- le ruthénium-106 est très mobile dans l'environnement, une fraction non négligeable de ce radionucléide migre dans les horizons profonds alors que le césium-137 est sorbé en totalité par les horizons superficiels;
- quelles que soient la texture du sol et la vitesse de percolation des solutions, la mobilité du ruthénium-106 augmente lorsque ce radionucléide a des caractères anioniques plus marqués. Cette propriété de former des complexes anioniques correspond au facteur essentiel permettant d'expliquer la mobilité du ruthénium-106 dans les sols;
- la vitesse de percolation constitue le deuxième facteur important influant sur la sorption. Le temps de contact sol-solution radioactive permet une sorption très variable, elle croît lorsque le temps de contact augmente. L'intervalle de variation est d'autant plus grand que la solution est à caractères plus anioniques;
- la texture du sol joue un rôle secondaire surtout pour les formes cationiques de ruthénium-106. De très faibles quantités de fractions fines, rencontrées généralement dans les sols les plus sableux, permettent une sorption voisine de la sorption maximum;

- la présence de matière organique dans un sol augmente la fraction sorbée de ruthénium-106 dans les sols calcaires tandis que nous observons l'effet contraire dans les sols acides;
- la migration du ruthénium-106 est plus importante dans les sols acides que dans les sols calcaires. L'augmentation du pH d'un sol acide de 4 à 9 favorise la sorption du ruthénium-106;
- la sorption des complexes cationiques est de nature physique et ne dépend que de la surface des particules, les phénomènes d'échange ionique s'ils existent seraient alors complètement masqués. Par contre la nature des particules joue un rôle lors de la sorption des complexes anioniques, ces derniers après une évolution lente en complexes cationiques seraient sorbés préférentiellement, à surfaces équivalentes, par les fractions granulométriques les plus fines.

S O M M A I R E

	Pages
INTRODUCTION	1
Ruthénium dans l'environnement. But de l'étude.	
CHAPITRE 1 - BIBLIOGRAPHIE	3
1. FORMES CHIMIQUES DE RUTHENIUM-106 DANS LES EFFLUENTS	3
1.1. CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES DU NITROSYLRUTHENIUM	4
1.2. CLASSIFICATION DES COMPLEXES DU NITROSYLRUTHENIUM	4
1.2.1. Complexes nitrato	5
1.2.2. Complexes nitro	5
1.3. STABILITE DES COMPLEXES DU NITROSYLRUTHENIUM	5
1.3.1. En milieu acide	5
1.3.1.1. Complexes nitrato	5
1.3.1.2. Complexes nitro	5
1.3.2. En milieu aqueux	6
1.3.2.1. Complexes nitrato	6
1.3.2.2. Complexes nitro	7
2. MIGRATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS	8
2.1. OBSERVATIONS SUR LE TERRAIN	8
2.2. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES ETUDES EN LABORATOIRE	8
2.3. IMPORTANCE DE LA MOBILITE DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS	9
CHAPITRE 2 - ETUDE DE LA MIGRATION DU RUTHENIUM-106 DANS QUELQUES SOLS IRRIGUES DANS LES CONDITIONS NATURELLES	11
1. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DISTILLATION SELECTIVE DE RUTHENIUM-106	11
1.1. DIFFICULTES RENCONTREES POUR LE DOSAGE DU RUTHENIUM-106	11
1.2. DISTILLATION	13
1.3. DETERMINATION DU RENDEMENT CHIMIQUE	13
1.4. CONCLUSIONS	14
2. RESULTATS - DETERMINATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS DU BAS-RHONE	14
3. CONCLUSIONS	16

	Pages
CHAPITRE 3 - MATERIEL ET METHODES	17
1. SOLS	17
1.1. SOLS CALCAIRES	17
1.2. SOLS ACIDES	17
2. SOLUTIONS-MERES DE RUTHENIUM-106	21
2.1. CHOIX DES COMBINAISONS DE RUTHENIUM-106	21
2.2. PREPARATION ET IDENTIFICATION DES SOLUTIONS-MERES DE RUTHENIUM-106 ..	21
2.2.1. Préparation.....	21
2.2.2. Identification des complexes par chromatographie sur papier ..	22
2.2.2.1. Mode opératoire	22
2.2.2.2. Résultats	23
2.3. NATURE IONIQUE DES SOLUTIONS	23
3. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	25
3.1. METHODE PAR PERCOLATION	26
3.2. METHODE PAR AGITATION	26
4. MESURE DE LA RADIOACTIVITE	27
CHAPITRE 4 - RESULTATS DES EXPERIENCES EN LABORATOIRE SUR LA MIGRATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS CALCAIRES	28
1. ETUDE GLOBALE DE LA MIGRATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES COLONNES DE SOL	28
1.1. REPARTITION DU RUTHENIUM-106 DANS LES COLONNES DE SOL	28
1.2. MISE EN EVIDENCE DE PLUSIEURS FORMES DE RUTHENIUM-106 DANS UNE MEME SOLUTION	33
1.3. CONCLUSIONS	36
2. MISE EN EVIDENCE PAR AGITATION DE DEUX PARAMETRES INFLUANT SUR LA SORPTION : NATURE IONIQUE DU RUTHENIUM-106 ET TEMPS DE CONTACT SOL-SOLUTION RADIOACTIVE	36
3. INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL	39
3.1. ETUDE COMPAREE POUR UNE MEME DUREE DE PERCOLATION	39
3.1.1. Influence de la texture	39
3.1.2. Influence de la teneur en matière organique	40
3.2. ETUDE COMPAREE PAR AGITATION POUR UN MEME TEMPS DE CONTACT SOL SOLUTION-RADIOACTIVE	40
3.2.1. Influence de la texture	40
3.2.2. Influence de la teneur en matière organique	43
3.3. CONCLUSIONS	44

	Pages
4. INFLUENCE DU DIAMETRE DES PARTICULES	44
4.1. FIXATION DU RUTHENIUM-106 PAR LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES SEPREES APRES CONTAMINATION DU SOL	45
4.2. FIXATION DU RUTHENIUM-106 PAR LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES SEPREES PUIS CONTAMINEES	46
4.3. CONCLUSIONS	46
5. CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE LA SORPTION	49
5.1. INFLUENCE DU RAPPORT SOL-SOLUTION RADIOACTIVE	49
5.2. INFLUENCE DE LA SURFACE DES PARTICULES	53
5.3. CONCLUSIONS	57
CHAPITRE 5 - MOBILITE DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS ACIDES	58
1. RESULTATS	58
1.1. SORPTION GLOBALE DU RUTHENIUM-106 PAR LES SOLS ACIDES	58
1.1.1. Sol brun acide du Rudlin	58
1.1.2. Sol brun lessivé de la Grande Fraize	59
1.1.3. Conclusions	61
1.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL	63
1.2.1. Influence de la texture	63
1.2.2. Influence de la teneur en matière organique	63
1.2.3. Conclusions	64
2. INFLUENCE DU PH DU SOL SUR LA SORPTION DU RUTHENIUM-106	65
CHAPITRE 6 - DISCUSSION ET CONCLUSIONS GENERALES	70
LISTE DES TABLEAUX	73
LISTE DES FIGURES	75
BIBLIOGRAPHIE	77

I N T R O D U C T I O N

RUTHENIUM - 106 DANS L'ENVIRONNEMENT

Le ruthénium, qui a pour symbole chimique Ru, est le plus rare des six éléments de la mine du platine. La croûte terrestre n'en contient que 0,004 ppm [1].

Le ruthénium peut avoir à l'heure actuelle une autre provenance, il est présent dans l'environnement sous forme de radioruthénium consécutivement à la contamination du milieu par les effluents de certaines installations nucléaires. En effet, le ruthénium est un radionucléide formé au cours de la fission de l'uranium soumis à une irradiation neutronique en pile. Les procédés de décontamination utilisés d'autre part, ne l'éliminent que partiellement des rejets. Le ruthénium-103 et le ruthénium-106 ont une période relativement longue et respectivement égale à 42 et 365 jours.

Lorsque les combustibles nucléaires irradiés sont dissous dans l'acide nitrique en vue de leur traitement, des complexes du nitrosylruthénium sont formés. Des recherches importantes ont été entreprises pour étudier leur chimie afin d'établir un procédé rentable de stockage et d'élimination de ce radionucléide en raison d'un risque de pollution du milieu naturel. Mais toutes les études ont été effectuées à partir de solutions fortement acides, dans ces conditions les résultats obtenus ne sont pas reproductibles aux conditions de pH neutre ou basique du milieu.

Les connaissances actuelles sur le comportement radioécologique du ruthénium sont limitées, car la chimie de ce radionucléide est très compliquée. Des travaux ont été entrepris récemment dans différentes directions, ils contribuent, en particulier, à l'étude de la sorption du ruthénium-106 :

- par les particules en suspension dans les eaux continentales et marines;
- par les espèces végétales et animales, terrestres ou aquatiques;
- par les sols.

BUT DE L'ETUDE

Le ruthénium-103 et le ruthénium-106 représentent environ 90 % de la radioactivité totale des effluents de l'installation nucléaire de Marcoule [2]. Les autres radio-

nucléides présents sont le césium-137, le cérium-144 et le strontium-90. Ces effluents sont ensuite rejetés dans les eaux du Rhône où ils subissent une dilution importante. La radioactivité de l'eau est alors très faible et de l'ordre de $5 \text{ à } 20.10^{-9} \text{ } \mu\text{Ci/l}$.

De nombreux sols de culture du Bas-Rhône sont irrigués à partir de cette eau faiblement contaminée. Or actuellement, les comptages classiques de spectrométrie γ n'ont révélé que la seule présence du césium-137. Certains sols même en sont exempts ou du moins leur teneur est inférieure à la sensibilité de la méthode de comptage utilisée. Notre premier objectif est donc de déterminer la teneur en ruthénium-106 de ces sols, à l'aide d'une méthode de distillation sélective que nous avons spécialement mise au point afin de l'isoler et de le concentrer. Mais l'interprétation des résultats obtenus est rendue difficile à cause des contraintes suivantes :

- impossibilité de déterminer la ou vraisemblablement les formes de ruthénium présentes dans les eaux d'irrigation;
- imprécision des données relatives à la vitesse de percolation des solutions radioactives dans les différents sols;

Ensuite, notre objectif consistait essentiellement à définir les paramètres qui modifient la mobilité du ruthénium dans les sols et à dégager des hypothèses sur le mécanisme de la sorption de ce radionucléide. Nous avons utilisé d'une part des sols calcaires représentatifs de cette région du Bas-Rhône et d'autre part certains sols acides de la région de Nancy.

Tout au long de notre recherche nous avons opéré de deux manières différentes :

- par percolation de colonnes de sols, nous avons déterminé la mobilité de trois formes de ruthénium-106 dont nous connaissons la nature chimique et ionique;
- par agitation de suspension de sols, nous avons entrepris une étude analytique de la sorption, afin de mettre en évidence les caractéristiques physico-chimiques des sols qui favorisent la mobilité des diverses formes de ruthénium étudiées.

CHAPITRE 1 - BIBLIOGRAPHIE

Le ruthénium présente la propriété assez exceptionnelle d'être polyvalent et de former de nombreuses combinaisons dans lesquelles la valence varie de 0 à 8. Cet élément, comme tous les autres éléments de transition, a une tendance marquée à former des ions complexes. Bien qu'un grand nombre de ces ions complexes existent en solution, peu ont été isolés sous forme stable. Parmi ces derniers signalons les complexes amino et nitroso.

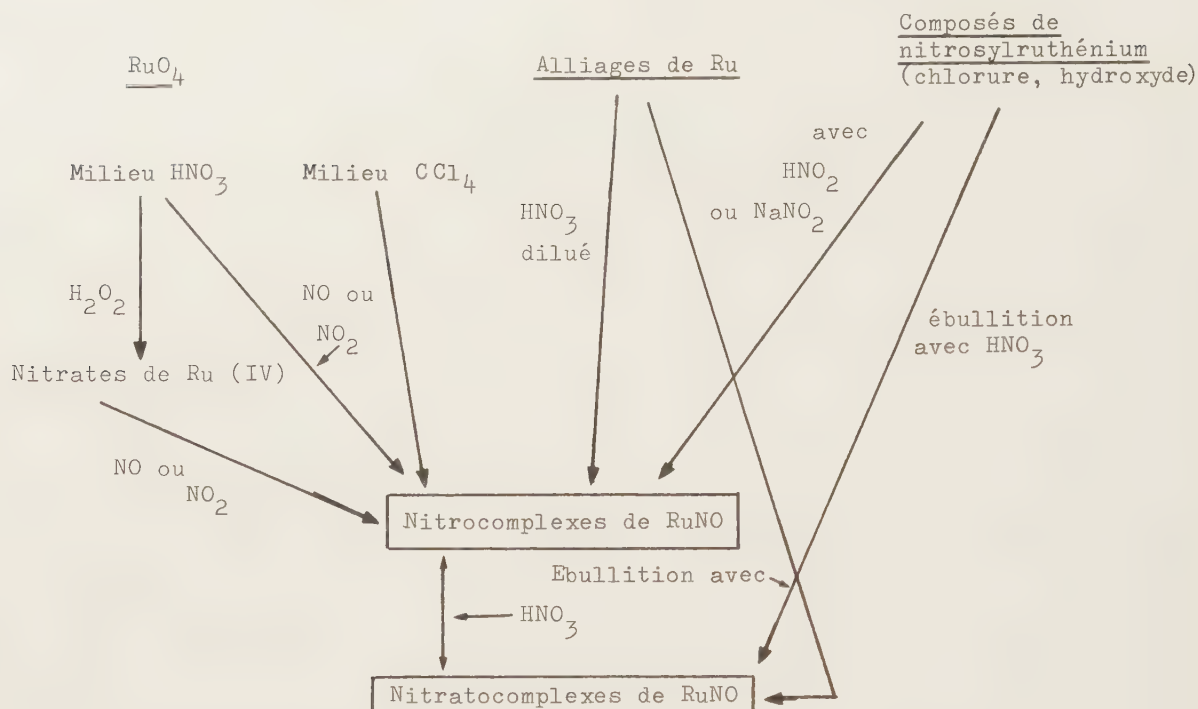
Les complexes possédant le groupement nitrosyle nous intéressent particulièrement car les procédés de décontamination s'effectuent en milieu acide nitrique. Nous nous limiterons pour cette raison à l'étude de ces composés. Néanmoins de nombreux auteurs se sont intéressés par ailleurs à d'autres combinaisons du ruthénium, il s'agit essentiellement des oxydes [3] [4] [5], des ruthénates et des perruthénates [3] [6] [7] [8] [9], des composés halogénés [10] [6], des sulfates [11], des sulfides et des amines [10].

1. FORMES CHIMIQUES DU RUTHENIUM-106 DANS LES EFFLUENTS

Comme nous l'avons déjà signalé, le traitement des combustibles irradiés à l'acide nitrique entraîne le ruthénium sous forme de complexes du nitrosylruthénium. Le radical RuNO dès lors peut fixer des groupements NO_3 , NO_2 , OH ou H_2O .

Selon FLETCHER et al. [12] le tableau 1 représente leur formation. FONTAINE et BERGER [2] considèrent de même que la formation des complexes du nitrosylruthénium dans les rejets de Marcoule s'effectue selon ce processus.

TABLEAU 1 - Formation des complexes du nitrosylruthénium
d'après FLETCHER et al. [12]



1.1. CARACTERISTIQUES DES COMPLEXES DU NITROSYLRUTHENIUM

Tous les complexes du nitrosylruthénium contiennent le groupement RuNO. Ce radical RuNO est remarquablement stable et il persiste lors des réactions de substitution et d'oxydo-réduction. Alors que les traitements avec les acides et les bases fortes, éliminent tous les groupements fixés sur RuNO, le radical RuNO n'est pas altéré. Ainsi les solutions ou les composés, qui, à un moment donné, possèdent le radical RuNO lors d'une réaction en milieu nitrique, le conserveront ultérieurement.

De très nombreux groupements peuvent être associés avec le radical RuNO. La chimie de ces complexes est très compliquée, par suite de leurs propriétés ioniques variables : anioniques, neutres et cationiques.

Les complexes dinitrosylruthénium semblent toujours posséder un nombre de coordination égal à six et ils se présentent selon une configuration octogonale. La majorité des complexes du nitrosylruthénium est du type RuNOX₅ où chaque radical RuNO possède une charge +3. L'atome Ru étant considéré comme bivalent dans les complexes du nitrosylruthénium, le groupement NO doit par conséquent porter une seule charge positive.

1.2. CLASSIFICATION DES COMPLEXES DU NITROSYLRUTHENIUM

Les complexes du nitrosylruthénium sont très nombreux [13]. La multiplicité de ces formes constitue un caractère essentiel de la chimie du ruthénium. Il y a deux classes de complexes du nitrosylruthénium qui sont formées lors du traitement de l'uranium irradié.

1/ Complexes nitrato

2/ Complexes nitro.

1.2.1. Complexes nitrato

La chimie de ces complexes nitrato a été étudiée de manière approfondie par FLETCHER et al. [12] [14] [15] [16] [17]. Leur formule générale est de la forme $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^Q$ où la somme x, y et z est égale à 5 et où la charge Q est égale à $3 - (x+y)$. Dans les solutions ayant une concentration supérieure à 0,1 M d'acide nitrique, il est peu probable que le groupement OH persiste. Il est remplacé alors par un groupement H_2O ou NO_3 . Dans ces conditions, la formule générale des complexes peut prendre la forme $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{5-x}]^{3-x}$.

La nature ionique de la solution de ces complexes dépend donc uniquement de x . La solution aura un caractère neutre, cationique ou anionique pour les valeurs respectives suivantes : $x = 3$, $x < 3$ ou $x > 3$. Il fut établi, tout d'abord que le nombre de groupements NO_3 est inférieur à 3 et que les formes anioniques ne pouvaient pas être formées; mais plus tard, des études sur résines ont démontré l'existence de ces composés anioniques.

1.2.2. Complexes nitro

Ces complexes nitro contiennent au moins un groupement NO_2 , la formule générale est $[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_x(\text{NO}_3)_y(\text{OH})_{3-x-y}(\text{H}_2\text{O})_z]$ ou $x \geq 1$ [18]. Ces complexes n'ont pas été étudiés de manière aussi approfondie que les complexes nitrato. Selon les valeurs de x et de y , ces complexes peuvent être à caractère neutre, cationique ou anionique.

1.3. STABILITE DES COMPLEXES DU NITROSYLRUTHENIUM

1.3.1. En milieu acide

1.3.1.1. Complexes nitrato

Le caractère essentiel de ces complexes est leur faible stabilité. Dès qu'ils sont mis en solution, ils évoluent très rapidement à la température ordinaire par libération d'ions nitriques. Le tableau 2, emprunté à SCARGILL [19], indique les équilibres possibles, entre les différents complexes nitrato, pour des normalités de plus en plus fortes d'acide nitrique.

1.3.1.2. Complexes nitro

Ces complexes ont une grande stabilité. Le changement d'acidité de la solution provoque une très légère évolution de ces complexes, mais la vitesse de réaction est si lente qu'elle est à peine perceptible [20]. Ces complexes ne peuvent évoluer qu'en pré-

sence d'oxydants puissants (sulfate cérique) pour former, en substituant des groupements nitro par des groupements nitrato, un mélange de complexes nitro, nitro-nitrato et nitrato [19].

TABLEAU 2 - Influence de la concentration en acide nitrique sur la formation à l'équilibre des différents complexes nitrato, d'après SCARGILL [19]

Complexes	Pour cent de complexes à 20°C					
	Normalité HNO_3					
	1	2	3	6	8,1	12
A_0 non-nitrato	17	8	4,5	1,5	1	0,25
A_1 mononitrato	54	43	30	7,5	4,5	1,25
B_2 dinitrato cis	16	24	29	27	18,5	8,5
C_2 dinitrato trans	11	18	21,5	18	12	4
D_3 trinitrato	2	7	14	40,5	52,5	65
D_4 tétranitrato	0	0	1	5,5	11,5	22

1.3.2. En système aqueux

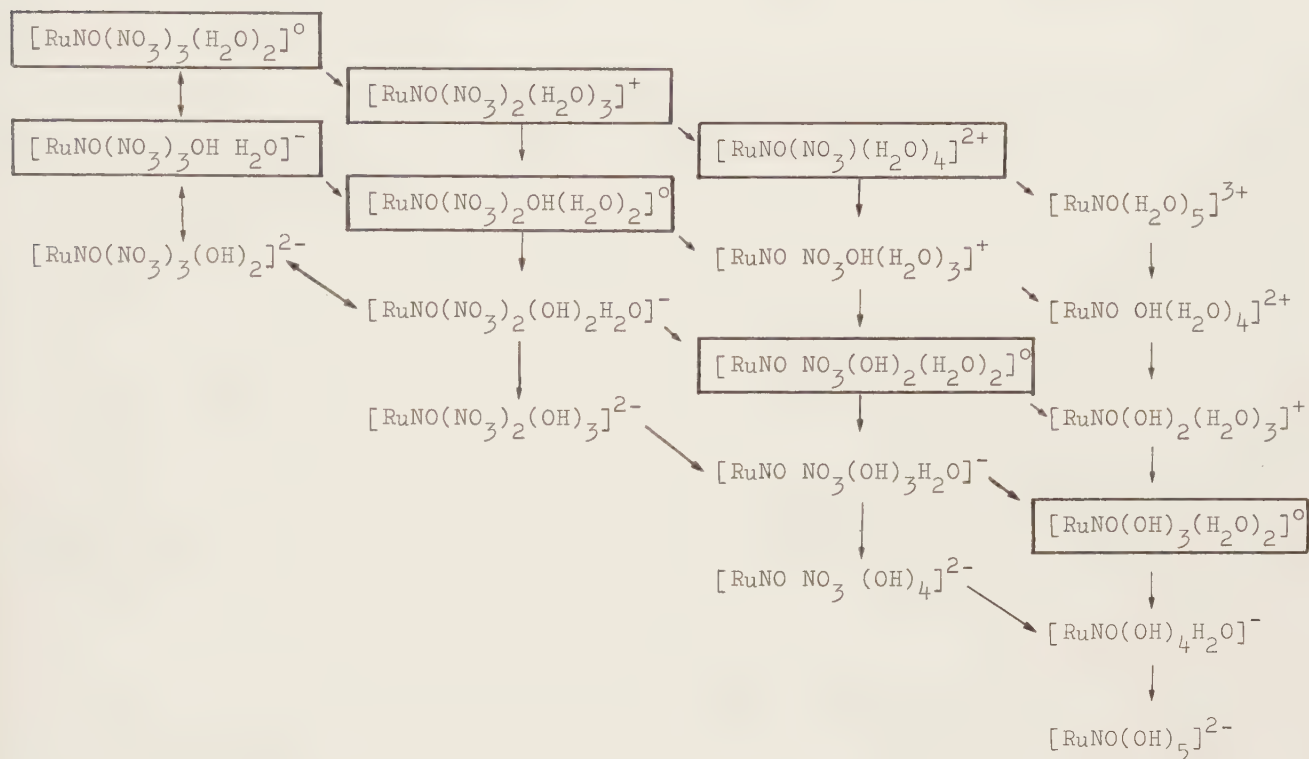
1.3.2.1. Complexes nitrato

BROWN [14] montre que lorsque le pH de la solution acide devient supérieure à 1, les complexes nitrato s'hydrolysent complètement et forment vraisemblablement un mélange de complexes de poids moléculaires différents.

Nous pouvons admettre avec STORY [21] que dans les eaux naturelles les complexes nitrato s'hydrolysent lentement en hydroxydes parmi lesquels prédomine l'hydroxyde de nitrosylruthénium $\text{RuNO}(\text{OH})_3$.

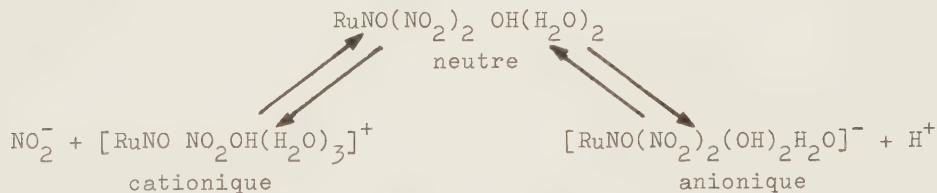
NIKOLSKIJ et IL'ENKO [22] concluent que l'hydrolyse des complexes nitrato se déroule en deux temps. Il y a formation tout d'abord de nouvelles combinaisons de ruthénium qui se transforment ensuite lentement par polymérisation (tableau 3).

TABLEAU 3 - Schéma de la formation des combinaisons hydroxylées en solution aqueuse à partir des complexes nitrato du nitrosylruthénium d'après NIKOLSKIJ et IL'ENKO [22]



1.3.2.2. Complexes nitro

D'après BHAGAT et GLOYNA [23], il existe un équilibre permanent entre les formes neutres, anioniques et cationiques des complexes du nitronitrosylruthénium, selon le schéma suivant :



A partir d'une solution fraîchement préparée de pH voisin de 3, ces deux auteurs ont étudié les effets d'une neutralisation progressive jusqu'à pH 10 par addition de soude. A chaque étape de la neutralisation, la proportion des différents complexes est déterminée par chromatographie sur papier. La neutralisation permet de diminuer la proportion des complexes dinitro et d'augmenter celle des complexes mononitro. Il y a donc eu une légère hydrolyse des complexes dinitro.

2. MIGRATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS

2.1. OBSERVATIONS SUR LE TERRAIN

Les premières études sur le terrain, consécutives à des contaminations accidentelles du milieu, ont montré que le ruthénium-106 était très mobile. Ces travaux ont été entrepris par des chercheurs américains [24] [25] [26]. Ces auteurs ont constaté une migration du ruthénium dans le sous-sol lors du stockage des rejets radioactifs dans le sol. Ce radionucléide peut être en effet véhiculé très loin de son site initial de rejet. Ainsi COWSER et PARKER [24] signalent que la quantité de ruthénium-106 atteignant la rivière White Oak Creek située à proximité des laboratoires de Oak Ridge où sont stockés les rejets, a été de 200 curies pendant l'année 1957. Pendant la même période 72 curies ont contaminé la Clinch River. LOMENICK [26] a montré plus récemment, que la quantité de ruthénium-106 qui parvient à la rivière White Oak Creek subit des fluctuations saisonnières, en période sèche la migration du ruthénium-106 est faible alors qu'en période humide de plus importantes quantités atteignent la rivière White Oak Creek. Le ruthénium-106 dans le sol migre plus rapidement que le césium-137 ou le strontium-90, sa migration serait voisine de celle du soufre-35 et des nitrates [27].

2.2. DIFFICULTES RENCONTREES LORS DES ETUDES EN LABORATOIRE

Toutes les études, effectuées en laboratoire pour expliquer le comportement du ruthénium-106 dans l'environnement, utilisent des solutions synthétiques de complexes du nitrosylruthénium.

Cependant, par souci de se rapprocher des conditions naturelles, on a utilisé des rejets provenant des installations nucléaires. Mais de nombreuses difficultés d'interprétation se sont présentées, il est impossible en effet avec les techniques actuelles de chromatographie sur papier ou par résines échangeuses d'ions de caractériser avec certitude les différents complexes du nitrosylruthénium et encore moins de prévoir l'évolution ultérieure de ces combinaisons. A ces inconvénients, il faut encore ajouter au moment de l'expérimentation les difficultés suivantes :

- les rejets sont de composition chimique très complexe. Ils contiennent des cations stables en quantités souvent très importantes qui risquent de provoquer des précipitations ou d'entrer en compétition au cours de la sorption du ruthénium;
- les rejets renferment des suspensions solides qui sorbent préférentiellement certains complexes du nitrosylruthénium et modifient la composition de la solution;
- les complexes du nitrosylruthénium évoluent en fonction du temps et ce processus contribue en particulier au vieillissement des solutions;
- les rejets ont une composition qui varie avec la date de leur prélèvement. Il est nécessaire pour cela de recueillir un certain nombre de prélèvements afin d'obtenir un échantillonnage représentatif;

- l'hydrolyse des complexes nitrato aura lieu au moment de leur dilution dans le milieu;
- la présence d'autres radioéléments dans les rejets rend les méthodes de comptage très imprécises.

Ces études sur les rejets ont pour but de déterminer la nature chimique et ionique des complexes qui les composent, elles ont permis aussi de préparer des mélanges synthétiques dont le comportement est identique à celui des rejets eux-mêmes.

SIDDAL [28] a montré que la majorité des complexes de ruthénium sont présents sous la forme de complexes stables du nitronitrosylruthénium tandis que la forme la plus représentative correspondrait au complexe dinitronitrosylruthénium : $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$.

BHAGAT et GLOYNA [23] concluent que ces complexes du nitronitrosylruthénium représentent plus de 70 % des rejets des installations nucléaires.

Des travaux plus récents de AMAVIS [29] ont abouti aux mêmes conclusions. Les complexes identifiés correspondraient aux deux familles : $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ et $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$. Cependant leur importance relative n'est pas connue avec précision.

2.3. IMPORTANCE DE LA MOBILITE DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS

Le problème de l'accumulation des radionucléides dans les sols a été posé par BARBIER [30] de manière très pratique; l'auteur suppose que la couche arable des sols de culture est contaminée par un apport constant et faible de radionucléides. En supposant que tous les processus de décroissance suivent une loi exponentielle, la limite R de la contamination de cette couche arable sera égale à : $R = \frac{a}{\lambda_1 + \phi_1}$

où a = nombre de ρCi apporté par an

λ_1 = constante de décroissance radioactive (an^{-1})

ϕ_1 = vitesse d'entraînement dans le sous-sol (an^{-1}).

Pour le ruthénium-106 de période radioactive égale à un an, λ_1 est égal à 0,7. Le seul paramètre qu'il reste à déterminer est donc ϕ_1 . BARBIER suppose, arbitrairement, que si ϕ_1 est égal à 0,26 pour les complexes nitrato du nitrosylruthénium, la limite R de la contamination sera de la forme $R \simeq \frac{a}{0,7 + 0,26} \simeq a$.

Ainsi lors de l'irrigation d'un sol par une eau contaminée, la valeur limite du stockage en ruthénium-106 par le sol sera égale à la quantité apportée annuellement.

La vitesse d'entraînement, c'est-à-dire la mobilité du ruthénium-106 dans les sols, a été peu étudiée jusqu'ici. Seuls les travaux récents de NISHITA et ESSINGTON [31] ont comparé par percolation sur colonnes de sol, la migration d'une forme de ruthénium-106 provenant du laboratoire national de Oak Ridge. Les six sols étudiés sortent une fraction plus ou moins importante de ruthénium-106; la mobilité maximale est obtenue à partir d'un sol acide riche en matière organique. L'addition d'agents

complexants (EDTA, DTPA ou EDDNA) à la solution percolatrice n'augmente que très peu la mobilité du ruthénium-106. Dans certains cas, la mobilité serait même diminuée par addition de ces agents complexants. Ce comportement, quoique inexpliqué, est à rattacher au caractère polyvalent du ruthénium.

Il s'est donc avéré très intéressant de comparer, à partir de solutions de ruthénium-106 de nature chimique et ionique voisine de celles présentes dans les effluents radioactifs, la mobilité de ce radionucléide en fonction des différents facteurs physico-chimiques des sols calcaires et acides.

CHAPITRE 2 - ETUDE DE LA MIGRATION DU RUTHENIUM - 106

DANS QUELQUES SOLS IRRIGUES DANS LES CONDITIONS NATURELLES

Une communication récente à l'Académie des Sciences [32] a permis de montrer la mobilité des complexes du nitrosylruthénium dans un environnement déterminé. Elle a mis en évidence notamment :

- leur sorption progressive par les sédiments d'un canal d'irrigation de la Compagnie Nationale d'Aménagement du Bas-Rhône et du Languedoc alimenté par les eaux du Rhône et situé en aval du Centre nucléaire de Marcoule;
- leur mobilité en profondeur dans quelques sols agricoles irrigués à partir des eaux du Rhône.

Nous ne reprendrons ici que le protocole de distillation sélective du ruthénium que nous avons personnellement mis au point et les principaux résultats obtenus dans les laboratoires du C.E.N. de Cadarache qui nous ont permis de constater la migration du ruthénium-106 dans ces sols.

1. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE DISTILLATION SELECTIVE DU RUTHENIUM-106

1.1. DIFFICULTES RENCONTREES POUR LE DOSAGE DU RUTHENIUM-106

La teneur en césium-137 d'un échantillon de 10 g de sol peut être déterminée directement par spectrométrie γ . Nous utilisons un sélecteur d'amplitude 400 canaux type SA 40 B. Le détecteur est un scintibloc type 102 SEPF 102/UA installé dans une chambre Lemer type CBM J10. Le césium-137 est dosé par simple intégration du pic pour une énergie de 0,66 MeV et un temps de comptage de 900 mn (Fig. 1).

Par contre pour un échantillon de 10 g de sol contenant de faibles teneurs de ruthénium-106 inférieures à 10 000 $\mu\text{Ci/kg}$, le pic du ruthénium le plus apparent pour une énergie de 0,51 MeV est déformé, mal individualisé et parfois complètement masqué (Fig. 1). La cause en est :

- le manque de sensibilité,
- les nombreuses interférences avec les autres pics présents sur le spectrogramme.

Pour procéder à un comptage précis, nous devons isoler et concentrer le ruthénium-106 par distillation sélective.

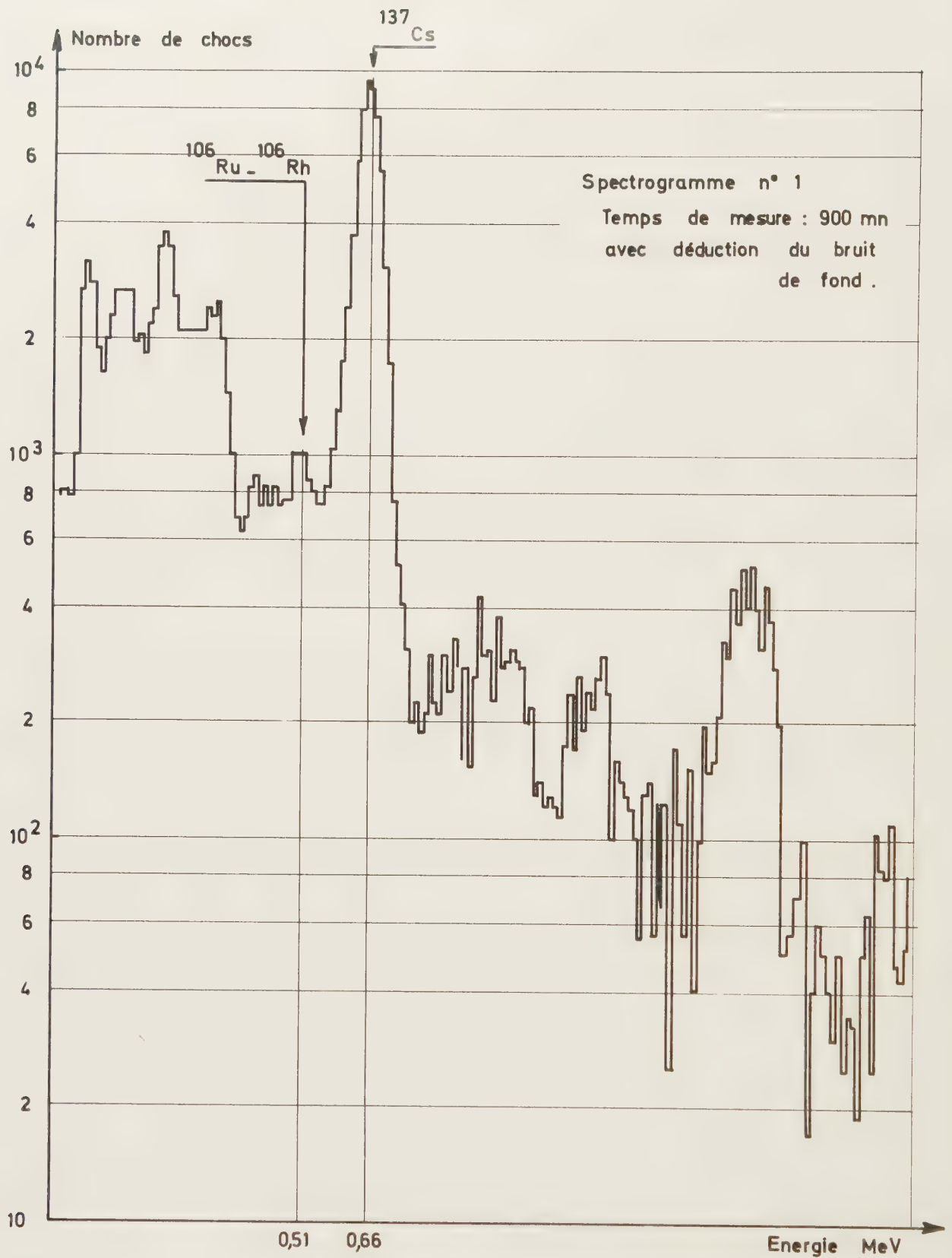


Figure 1 - Spectrogramme γ d'un échantillon de 10 g de sol.

1.2. DISTILLATION

Le principe de la distillation a été établi par KAHN [33]. Nous l'avons adapté à nos mesures afin de déterminer de très faibles teneurs de ruthénium-106.

Le protocole utilisé est le suivant :

- 40 g de sol sont placés dans un ballon de un litre;
- nous ajoutons 200 ml d'acide perchlorique concentré et 100 ml d'une solution de chlorure de ruthénium (RuCl_3 contenant 1 000 ppm de ruthénium). Le ruthénium stable joue le rôle d'entraîneur;
- nous ajoutons 5 g de permanganate de potassium et nous portons la solution à l'ébullition. Le ruthénium est alors oxydé; les vapeurs brunes de tétraoxyde de ruthénium formées sont entraînées par un courant d'air constant et sont condensées à l'aide d'un réfrigérant pour donner une solution brunâtre. Cette solution est recueillie dans 20 ml de soude 6 N maintenus à 0°C dans un cristalliseur rempli de glace;
- une deuxième distillation est effectuée en ajoutant 5 g de permanganate de potassium pour entraîner complètement le ruthénium-106;
- après addition de 10 ml d'éthanol dans un bécher il se forme un précipité de dioxyde de ruthénium : RuO_2 . Nous centrifugeons et nous éliminons le surnageant;
- le précipité est repris avec 3 ml d'acide chlorhydrique, ensuite la solution est amenée à 10 ml avec de l'eau distillée dans un tube de comptage.

1.3. DETERMINATION DU RENDEMENT CHIMIQUE

Nous dosons le ruthénium stable du distillat par absorption atomique à l'aide d'un spectrophotomètre Techtron équipé d'une lampe au ruthénium et d'un brûleur alimenté avec le système acétylène-air. Pour référence, nous préparons une gamme d'étalons possédant la même matrice. Le rendement chimique de la distillation est exprimé par le rapport $\frac{\text{ruthénium du distillat} \times 100}{\text{ruthénium ajouté au sol}}$. Ce rendement est élevé et varie suivant les sols de 90 à 95 %. Nous avons donc de 5 à 10 % de pertes qui sont dues principalement à :

- la fraction de ruthénium qui n'est pas piégée par la soude;
- la fraction de ruthénium qui ne précipite pas par addition de l'éthanol.

Nous supposons que la distillation permet d'éliminer complètement le ruthénium-106 sorbé par le sol. Cependant nous avons pu vérifier, après agitation pendant sept jours de 40 g de sol dans une solution de 0,1 μCi de ruthénium-106, que le spectre du sol ainsi traité ne présente aucun pic à 0,51 MeV après distillation. Le ruthénium-106 sorbé par le sol a donc été complètement entraîné.

1.4. CONCLUSIONS

La distillation du ruthénium-106 est précise et constitue la seule méthode actuelle de dosage de faibles quantités de ruthénium-106 inférieures à 10 000 $\mu\text{Ci/kg}$ contenues dans un échantillon de sol où d'autres radionucléides tel que le césium-137 sont aussi présents.

La figure 2 nous montre les trois pics caractéristiques du ruthénium-106 à 0,51, 0,62 et 1,13 MeV provenant de la distillation de ce radionucléide présent dans un sol. A partir d'un même sol, tandis que l'intégration du pic du ruthénium à 0,51 MeV s'avère impossible avec le spectre n°1 (Fig. 1), cette opération devient aisée après distillation, spectre n°2 (Fig. 2).

2. RESULTATS - DETERMINATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS DU BAS-RHONE

Les sols irrigués étudiés sont situés à des distances variables du Rhône : de 0 km pour le sol (1) à 24 km pour le sol (4), mais quel que soit leur éloignement, le ruthénium-106 se rencontre dans tous les profils (Fig. 3). Ces résultats sont en opposition avec ceux observés pour le césium-137, élément facilement sorbable et essentiellement localisé dans les sols proches du Rhône (sols 1 et 2). Le rapport des teneurs en ruthénium-106 aux teneurs en césium-137 augmente donc au fur et à mesure que l'on s'éloigne du Rhône.

L'horizon de surface (0-20 cm) correspond toujours à l'horizon le plus fortement contaminé du profil et sa teneur en ruthénium-106 varie de 520 $\mu\text{Ci/kg}$ pour le sol le plus distant du Rhône (sol 4) à 2 200 $\mu\text{Ci/kg}$ pour le sol le plus irrigué (sol 2).

La mobilité du ruthénium-106 en profondeur paraît liée à la texture et à la vitesse de percolation des eaux d'irrigation. Toutefois, dans tous les sols étudiés, le ruthénium-106 n'est pas localisé uniquement dans les horizons de surface comme nous le constatons pour le césium-137. Le ruthénium-106 migrerait donc en profondeur et pourrait même être présent dans des horizons très profonds, ceci est illustré par la répartition de ce radionucléide dans le sol (2) où nous notons encore, au niveau de la nappe phréatique, une activité supérieure à 400 $\mu\text{Ci/kg}$.

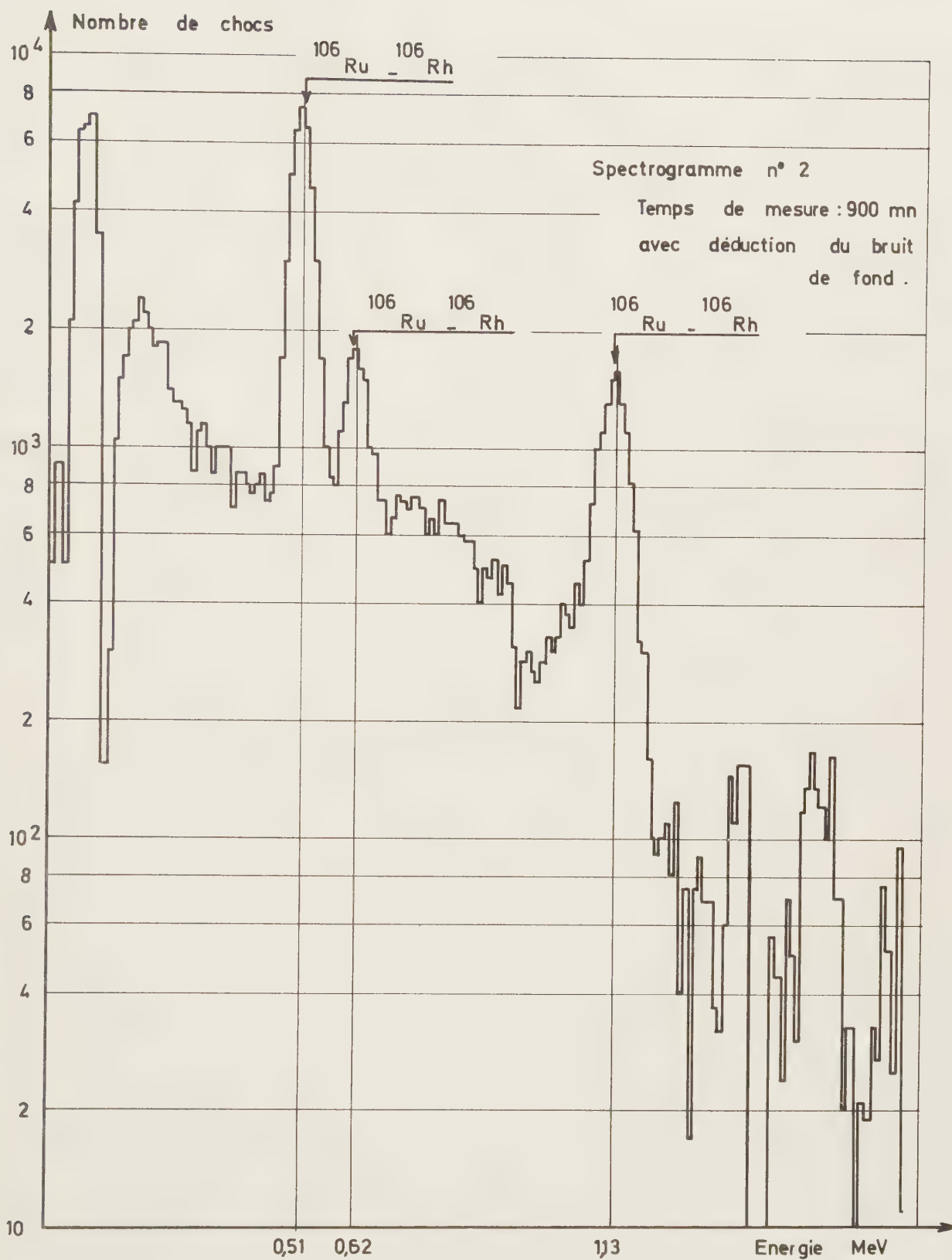


Figure 2 - Spectrogramme γ du distillat provenant de la distillation du ruthénium-106 présent dans 40 g du même sol.

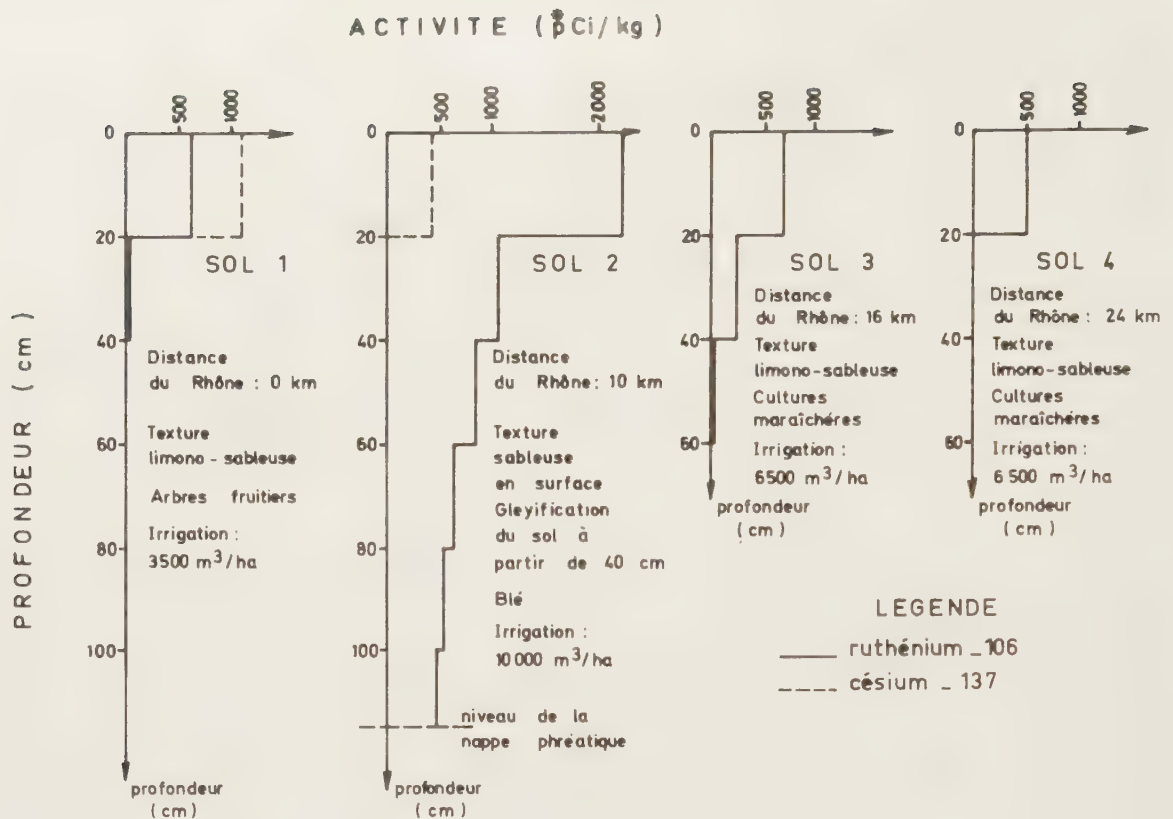


Figure 3 - Teneur en ruthénium - 106 et en césium - 137 dans les sols irrigués en fonction de la profondeur.

$pCi/kg = 10^{-12}$ curie par kilogramme de sol séché à l'air

3. CONCLUSIONS

Les complexes du nitrosylruthénium présents dans les eaux du Rhône ne sont sorbés que partiellement par les sédiments des canaux d'irrigation. La fraction restante est présente en surface dans tous les sols irrigués et peut même migrer assez profondément dans les profils. Par suite de cette mobilité, le ruthénium-106 est largement répandu, ce qui évite son accumulation en un point précis de l'environnement; cette dispersion constitue un facteur radioécologique favorable, car ajouté à sa courte période (1 an), les teneurs observées sont toujours très faibles.

En fait, nous n'observons que globalement la mobilité du ruthénium-106 dans les sols, c'est-à-dire sa faible sorption par les différents constituants du sol. Après ces constations pratiques une étude de laboratoire s'avère donc indispensable pour déterminer les différents paramètres qui favorisent ou au contraire contrarient sa migration dans les sols.

CHAPITRE 3 - MATERIEL ET METHODES

1. SOLS

Nous nous proposons d'étudier la migration du ruthénium-106 dans les sols calcaires du Bas-Rhône et dans certains sols acides de la région de Nancy. Nous avons séparé les résultats analytiques concernant ces deux types de sol; en effet, les analyses des sols calcaires ont été effectuées directement par nos soins alors que celles des sols acides nous ont été fournies par le Centre de Pédologie du CNRS de Nancy.

1.1. SOLS CALCAIRES

Six sols irrigués représentatifs de la région du Bas-Rhône ont été étudiés. Ce sont des sols bruns calcaires d'origine alluviale, relativement jeunes, sans différenciation d'horizon et appartenant à la classe des sols peu évolués. Ces sols diffèrent essentiellement par leur texture (tableau 4). Alors que les sols de Miemar et de Codelet ont une texture sableuse (leur teneur en sables étant respectivement 87,2 et 72,4 %), les sols de Piboulette, Pichegu et Panier sont progressivement de plus en plus riches en particulier limoneuses (42,6 ; 59,6 et 80,7 %). Le sol de Barthelasse a une texture limono-sableuse voisine de celle du sol de Piboulette mais présente une forte teneur en matière organique (12,5 %).

1.2. SOLS ACIDES

Sol brun acide du Rudlin

Emplacement et situation : Forêt des Hospices de Nancy, route forestière de Rudlin, près du col de Luschpach.

Roche-mère : granite à amphibole et plagioclases.

Végétation : sapinière à hêtres dont le hêtre a été éliminé par l'homme.

Tapis continu de Festuca sylvatica

TABLEAU 4 - Caractéristiques analytiques des sols calcaires

Sols	pH	Granulométrie* %				Matière organique %	Complexe absorbant					Calcaire total %	Calcaire actif %
		Argilles	Limons fins	Limons grossiers	Sables		Ca meq/100 g	Mg meq/100 g	K meq/100 g	Na meq/100 g	S/T		
Miemar	7,9	2,1	6,3	4,4	87,2	3,8	15,41	0,92	0,44	0,99	saturé	25,1	6,2
Codelet	7,7	3,4	4,3	19,9	72,4	2,5	12,21	0,77	0,52	0,12	"	15,7	2,8
Piboulette	8,3	5,4	12,4	30,2	52,0	4,2	31,42	1,51	0,75	0,19	"	20,7	5,1
Pichegu	8,4	8,7	24,2	35,4	31,7	2,9	28,42	1,77	0,92	0,22	"	35,9	9,7
Panier	8,1	5,3	42,5	38,2	14,0	5,3	21,42	1,84	0,81	0,27	"	28,4	7,7
Barthelasse	7,2	2,8	28,4	26,1	42,7	12,5	26,49	2,21	1,03	0,34	"	34,1	3,1

* Granulométrie effectuée par tubes thermostatés à 15°C à souillage par le fond après dispersion du sol aux ultra-sons sans destruction de la matière organique et du calcaire.

Profil :

A ₁₁	0-3 cm	Mull grumeleux, gris noir avec quelques points brillants de quartz nu, texture sablo-limoneuse, lacs de racines, cailloux abondants.
A ₁₂	3-10 cm	Moins riche en matière organique.
(B)	10-50 cm	Horizon d'altération, brun, texture sablo-limoneuse, structure moins meuble, gros cailloux abondants, racines de sapins.
(B)C	50-80 cm	Horizon de transition vers C, texture sablo-limoneuse, racines de sapins.
C	> 80 cm	Granite en décomposition.

Sol brun lessivé de la Grande Fraize

Emplacement et situation : Forêt de la Haye (Grande Fraize, Meurthe et Moselle)
- Altitude 340 m.

Roche-mère : marnes aaléniennes.

Végétation : Quercus sessiliflora, plantes herbacées caractéristiques du mull eutrophe.

Profil :

A ₁	0-8 cm	Mull eutrophe brun sombre, finement grumeleux, très poreux, texture limoneuse, racines très abondantes.
A ₂	8-30 cm	Brun jaunâtre sombre à structure grumeleuse, plus fine, porosité plus faible; texture limono-argileuse, nombreuses racines.
B	30-50 cm	Brun rougeâtre, structure polyédrique à enrobements brillants; texture limono-argileuse; base de l'horizon plus compacte présentant des marques de marmorisation.

Les caractéristiques analytiques de ces sols sont résumées dans le tableau 5.

TABLEAU 5 - Caractéristiques analytiques des sols acides

Sols	Horizons	pH	Granulométrie %				Matière organique			Complexe absorbant			Sesquioxydes % libres	
			Argilles	Limons fins	Limons grossiers	Sables	C %	N %	C/N	S meq/100 g	T meq/100 g	S/T	Fer	Aluminium Silice
Sol brun acide du Rudlin	A ₁₁	4,1	15,7	15,2	2,6	58,9	7,1	0,398	17,8	4,75	27,1	17,5	18,8	3,9
	A ₁₂	4,1	13,0	13,8	6,0	62,1	2,8	0,158	17,5	1,23	17,8	6,9	26,0	6,2
	(B)	4,1	10,8	14,4	5,2	68,3	1,9	0,113	17,2	0,87	15,5	5,1	23,2	6,9
	(B)C	4,2	9,2	6,5	4,3	72,0	1,3	0,071	18,3	0,70	14,2	4,9	21,4	6,5
	C	4,4	3,2	10,2	3,8	68,3	0,9	0,046	19,1	0,59	12,2	4,8	21,6	7,0
Sol brun lessivé de la Grande Fraize	A ₁	5,4	22,6	40	22	4,5	2,68	1,14	10,7	12,02	16,5	73,2	32,1	6,5
	A ₂	4,25	29,1	25	18	26,5	2,10	0,25	16,1	4,20	15	28,0	34,5	6,8
	B	4,8	35,7	27	16	20	1,27	0,09	13,8	8,86	17,7	49,8	60,1	10,8

2. SOLUTIONS-MERES DE RUTHENIUM-106

2.1. CHOIX DES COMBINAISONS DE RUTHENIUM-106

Comme nous l'avons déjà mentionné les complexes nitrato du nitrosylruthénium sont rapidement hydrolysés pour former des composés non identifiables et dont l'évolution dépend des conditions du milieu où ils sont présents. Par conséquent, nous utiliserons deux solutions différentes de complexes du nitronitrosylruthénium, car d'une part ces complexes sont très stables dans l'environnement, et d'autre part, ils constituent la forme la plus représentative des rejets des installations nucléaires (70 % du ruthénium sont sous cette forme). Il s'agit des complexes nitrodinitrato : $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ et des complexes dinitro : $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$.

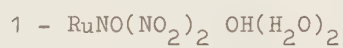
Cependant nous serons amenés aussi, à utiliser une troisième solution non complexée de chlorure de ruthénium-106.

2.2. PREPARATION ET IDENTIFICATION DES SOLUTIONS-MERES DE RUTHENIUM-106

2.2.1. Préparation

La solution de chlorure de ruthénium est fournie par le Centre d'Amersham en solution HCl 0,1 N.

Les deux solutions du nitronitrosylruthénium sont préparées synthétiquement selon la méthode préconisée par BHAGAT et GLOYNA [23]

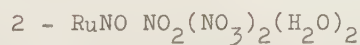


Nous dissolvons 2 g de chlorure de ruthénium stable dans 20 ml d'acide chlorhydrique normal. Nous marquons cette solution par addition de 25 μCi de ruthénium-106 sous la forme RuCl_3 . Nous ajoutons progressivement 1,33 g de NaNO_2 dissous dans 10 ml d'eau pendant deux heures dans la solution portée à ébullition. La solution est refroidie à 70°C et nous ajoutons progressivement 3,33 g de NaNO_2 pendant deux à trois heures. La solution obtenue de couleur jaune-orange est concentrée à 60°C. Nous la maintenons pendant une nuit à la température ambiante. Nous séparons les cristaux prismatiques de $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}](\text{H}_2\text{O})_2$ qui se sont formés.

Les complexes se forment selon la réaction chimique :



Cette solution de $\text{Na}_2 [\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \text{ OH}](\text{H}_2\text{O})_2$ est percolée sur résine Dowex 50 x 8, 50-100 mesh. Il se forme $\text{H}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4 \text{ OH}](\text{H}_2\text{O})_2$ qui, à chaud libère deux moles de HNO_2 pour former $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2 \text{ OH}(\text{H}_2\text{O})_2$.



Nous ajoutons un gramme de $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}](\text{H}_2\text{O})_2$ dans 15 ml de HNO_3 3N. La solution est réduite à 4 ml. Après dessiccation, nous ajoutons de l'éther pour éliminer les mononitrato et les sels non complexés insolubles. La fraction dans l'éther est séchée. Il se forme un complexe rouge brique : $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Un gramme de ce complexe est dissous dans 20 ml de HNO_3 6N. Nous faisons barboter des vapeurs de NO pendant cinq heures dans cette solution maintenue à 50°C, dans ces conditions nous obtenons le complexe $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

2.2.2. Identification des complexes par chromatographie sur papier

Les complexes préparés synthétiquement correspondent à une combinaison chimique définie en solution, mais en réalité, ils donnent lieu à l'établissement d'un équilibre entre plusieurs formes chimiques dont nous allons déterminer la nature chimique par chromatographie sur papier selon le protocole établi par BAUDE et al. [34].

2.2.2.1. Mode opératoire

- 1/ Principe - Les complexes du nitronitrosylruthénium sont différemment extractibles au tributylphosphate. Cette propriété est utilisée pour leur séparation. Celle-ci s'effectue par chromatographie sur papier en phase inversée. La phase stationnaire est un mélange tributylphosphate-toluène, l'éluant est une solution d'acide nitrique. Les chromatogrammes sont découpés en 17 morceaux, et analysés par spectrométrie gamma afin de doser le ruthénium.
- 2/ Préparation du papier - Le papier filtre Whatmann type CRL 1/3 est une languette de 11 cm de longueur et de 3 cm de largeur. Il est séché un quart d'heure à 100°C sous infra-rouge, puis imprégné pendant 20 secondes de tributylphosphate à 15 % dans du toluène. L'excès de toluène est évaporé sous infra-rouge.
- 3/ Prise d'échantillon - L'échantillon qui ne doit pas dépasser 1 µl est déposé sur le quatrième morceau en partant de la base. Le papier filtre est ensuite immédiatement plongé dans un tube en pyrex contenant 5 ml de HNO_3 0,1 N. L'extrémité inférieure du papier doit tremper légèrement dans HNO_3 (2 mm). Le tube en pyrex est maintenu à 0°C durant toute l'expérience.
- 4/ Migration - La migration dure environ une heure et demie. Nous laissons migrer HNO_3 jusqu'à 1 cm de la partie supérieure de la languette de papier filtre et nous séchons ensuite pendant un quart d'heure sous infra-rouge.
- 5/ Découpage de la bande - La bande séchée est découpée en 22 morceaux de 0,5cm de hauteur numérotés de 1 à 22 en partant du bas. Nous éliminons les morceaux 1, 2 et 22 qui ne doivent pas contenir d'activité. Nous analysons ensemble les morceaux 3 et 4 d'une part, 20 et 21 d'autre part. Nous avons donc en tout 17 morceaux à analyser et le dosage est effectué par spectrométrie gamma dans des coupelles en inox.

2.2.2.2. Résultats

Les chromatogrammes obtenus pour les deux solutions de complexes du nitrosyl-ruthénium sont représentés sur la figure 4. Ils expriment la répartition des différents complexes de ruthénium en fonction du Rf. Chacun des pics correspond à un complexe de ruthénium.

TABLEAU 6 - Proportions des différents complexes

Morceaux	Nature des complexes	Pour cent de l'activité totale	
		Complexes nitrodinitrato	Complexes dinitro
		$\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	$\text{RuNO}(\text{NO}_2) \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$
1 à 4	dinitro	9,3	30,2
4 à 8	dinitrato trans	21,4	10,0
8 à 12	dinitrato cis	34,2	12,1
12 à 17	mononitro	35,1	47,7

Le tableau 6 représente la proportion des différents complexes contenus dans chacune des deux solutions préparées. La solution de complexes nitrodinitrato contient en plus des complexes dinitrato trans et cis 35,1 % de complexes mononitro. La solution de complexes dinitro ne contient que 30,2 % de complexes dinitro qui selon BHAGAT et GLOYNA [23] seraient sous la forme neutre $\text{RuNO}(\text{NO}_2) \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$. Le second pic correspond à 47,7 % de complexes mononitro qui seraient, d'après les mêmes auteurs, sous une forme cationique $[\text{RuNO NO}_2 \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$.

2.3. NATURE IONIQUE DES SOLUTIONS

Nous déterminons la nature ionique des solutions de ruthénium-106 et de césium-137 par percolation sur résines échangeuses d'ions. Ces solutions sont obtenues par dilution des solutions-mères afin que leurs radioactivités soient voisines de 5 $\mu\text{Ci/l}$. 100 ml de cette solution sont mis en contact et agités avec 20 g de résines soit anioniques (Dowex 1 x 10 , 50-100 mesh), ou cationiques (Dowex 50 x 8 , 50-100 mesh). La vitesse de sorption est étudiée en faisant des prélèvements de 5 ml de solution après 2 mn, 45 mn et 1 jour de contact. Les résultats de cette sorption sur résines sont exprimés sur le tableau 7.

- L E G E N D E -

----- Complexes nitrodinitrato :
 $\text{RuNO} \text{NO}_2 (\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$

_____ Complexes dinitro :
 $\text{RuNO} (\text{NO}_2)_2 \text{OH} (\text{H}_2\text{O})_2$

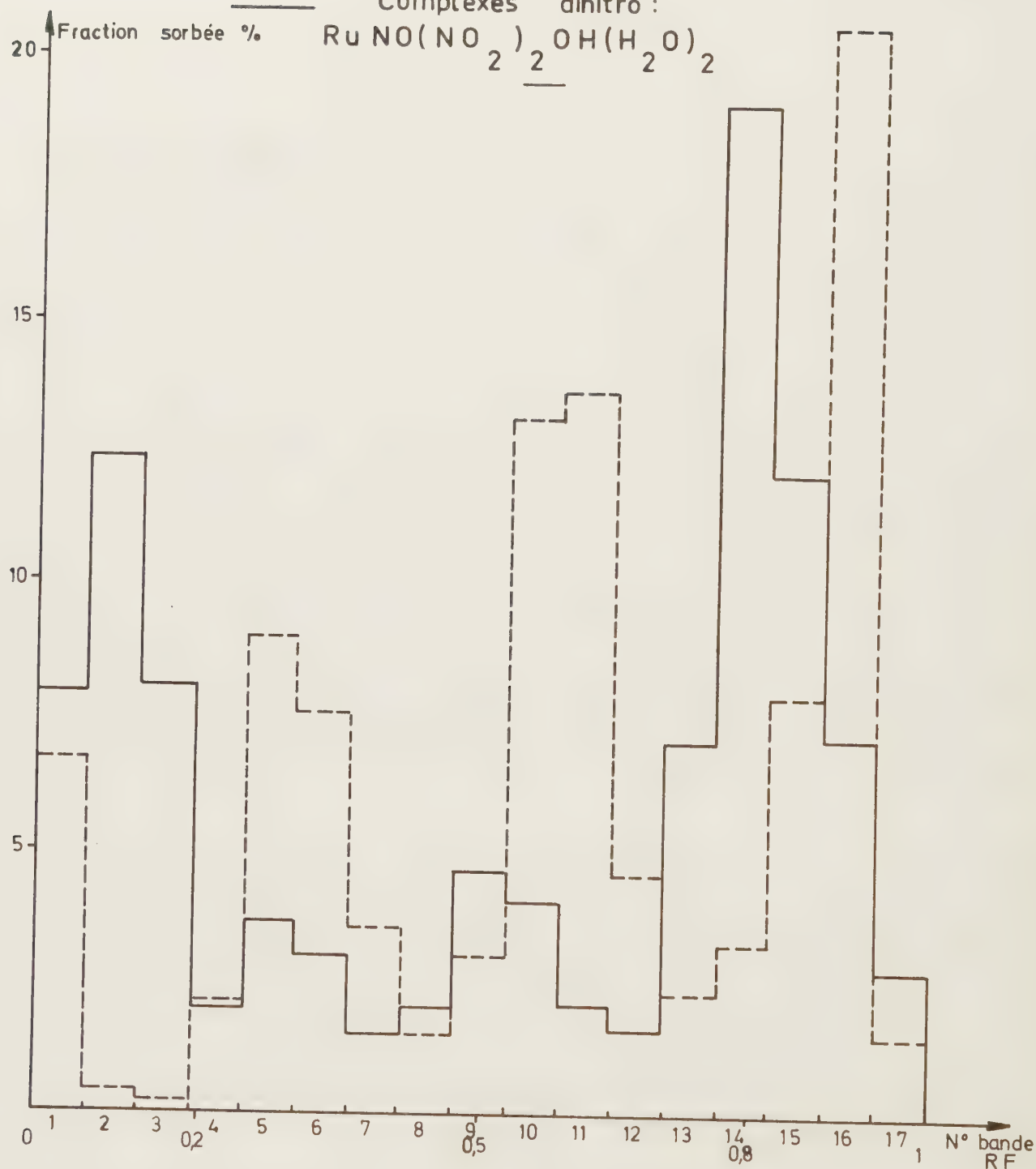


Figure 4 - Chromatographie sur papier en phase inversée des complexes du nitrosylruthénium. Eluant HNO_3 0,1N.

TABLEAU 7 - Nature ionique des solutions de ruthénium-106 et de césium-137

Solutions	Sorption par les résines (%)					
	Cationiques			Anioniques		
	Temps de contact					
	2 mn	45 mn	1 jour	2 mn	45 mn	1 jour
Complexes nitrodinitrato : $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	25,6	74,1	91,8	26,2	30,2	40,1
Chlorure de ruthénium RuCl_3	10,9	46,4	51,0	58,9	63,5	71,6
Complexes dinitro : $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	8,4	23,6	45,5	65,2	71,6	74,2
CsNO_3	57,1	98,8	99,7	7,6	10,6	15,2

Après 45 mn de contact nous pouvons supposer que les formes ioniques pré-existantes sont fixées en grande partie par les résines anioniques et cationiques. Nous constatons que les complexes nitrodinitrato sont à caractère nettement cationique (74,1 %), tandis que les complexes dinitro sont à caractère nettement anionique (71,6%). Le chlorure de ruthénium fait apparaître une prédominance de formes anioniques, ce fait a déjà été signalé par BHAGAT et Gloyna [23] mais l'interprétation chimique de leur formation est difficile. Le césium-137 est uniquement sous forme cationique, nous remarquons en outre que la résine anionique fixe 10,6 % du césium par adsorption physique lente mais progressive.

Après un jour de contact, une nouvelle fraction de ruthénium est sorbée (de 3 à 22 %). Il s'agit du ruthénium néoformé au cours du déplacement de l'équilibre dans la solution par sorption préférentielle de certaines formes; dans ces conditions la somme des formes anioniques et cationiques est alors supérieure à cent pour cent.

Au cours de l'étude de la sorption nous devons donc tenir compte du temps de contact sol-solution radioactive, facteur intervenant sur l'établissement des équilibres entre les différentes formes de ruthénium-106.

3. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Afin de déterminer le pouvoir de sorption du ruthénium-106 par les sols, nous avons utilisé les deux protocoles expérimentaux suivants :

- la percolation de colonnes de sol,
- l'agitation d'une suspension de sol.

3.1. METHODE PAR PERCOLATION

Chaque colonne de sol est contenue dans un tube en verre (hauteur : 30 cm, diamètre : 4,5 cm) fermé à sa partie inférieure par un robinet (Fig. 5); elle est constituée, de bas en haut, par 30 g de sable de Fontainebleau (diamètre 50 μ), 250 g de terre séchée à l'air et tamisée à 2 mm et par 30 g de sable de Fontainebleau (diamètre 50 μ).

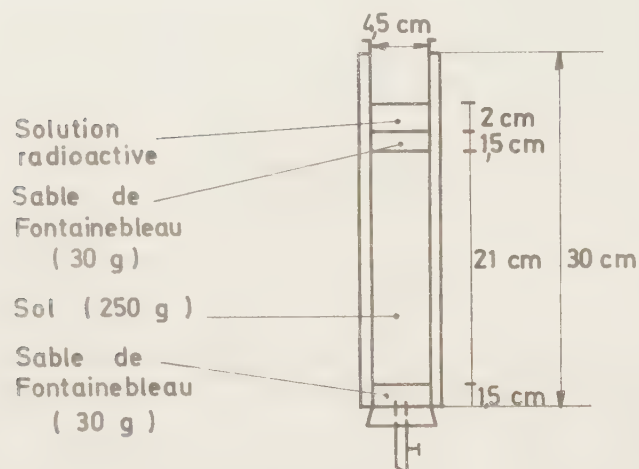


Figure 5 - Schéma d'une colonne de percolation.

Le sol avant percolation est humecté par capillarité avec de l'eau distillée. Nous percolons la colonne avec 1 litre de solution d'activité voisine de 5 μ Ci/l en maintenant une charge en eau constante de 2 cm.

La durée de la percolation est très différente suivant le sol. Elle varie de 1,01h pour le sol de Barthelasse à 71,2h pour le sol de Panier (tableau 8).

Après percolation nous découpons la colonne de sol suivant la profondeur en neuf tranches égales. La radioactivité de chacune d'elles est calculée de manière à mettre en évidence la migration du radionucléide en profondeur. La radioactivité du percolat permet d'apprécier le pourcentage de radionucléide qui a migré à travers la totalité de la colonne.

TABLEAU 8 - Durées approximatives des percolations de colonnes de sol

Sols	Durée des 4 percolations successives (250 ml chacune) (h)				Durée totale de la percolation (h)
	1	2	3	4	
Miemar	0,26	0,24	0,30	0,28	1,08
Codelet	1,21	1,12	1,39	1,68	5,40
Piboullette	6,4	6,7	6,7	7,7	27,5
Pichegu	10,9	10,4	11,7	12,0	45,0
Panier	16,1	16,3	18,9	19,9	71,2
Barthelasse	0,50	0,54	0,45	0,42	1,91

3.2. METHODE PAR AGITATION

A l'instant zéro de l'expérience, 25 g de sol séché à l'air sont mis en contact avec un litre de solution radioactive dont l'activité est voisine de 5 μ Ci/l. Une agitation permanente est assurée à l'aide d'une plaque rotatoire. A des temps déterminés : 1 mn, 5 mn, 10 mn, 40 mn, 100 mn, 500 mn, 1 440 mn = 1 jour, 4 320 mn = 3 jours et 10 080 mn = 7 jours, un échantillon le plus homogène possible de suspension de sol

d'environ 15 ml est prélevé au moyen d'une seringue. Nous le filtrons immédiatement sur filtre Millipore de $0,45\ \mu$. La radioactivité de la phase liquide est mesurée. Nous en déduisons, par différence avec l'activité initiale, la fraction de radioactivité qui a été sorbée par le sol. Nous aurions pu effectuer un dosage direct à partir de la suspension de sol présente sur Millipore, mais la mesure aurait été imprécise par suite du manque d'homogénéité de la suspension de sol dans l'échantillon prélevé. Tous les essais ont été réalisés avec des conditions de température et d'agitation identiques.

4. MESURE DE LA RADIOACTIVITE

La radioactivité des échantillons est mesurée par comptage γ . Le comptage est effectué sur des tubes contenant 10 g ou 10 ml d'échantillons solides ou liquides, en utilisant un cristal puits (scintillateur NaI-Tl 76 mm x 76 mm avec puits 20 mn x 50 mn suivi d'un sélecteur mono-canal). L'erreur relative globale est évaluée, dans les conditions optimales d'utilisation, c'est-à-dire pour des comptages correspondant à environ 5 000 impulsions pour 5 mn, à moins de 3 %.

CHAPITRE 4 - RESULTATS DES EXPERIENCES EN LABORATOIRE

SUR LA MIGRATION DU RUTHENIUM - 106 DANS LES SOLS CALCAIRES

1. ETUDE GLOBALE DE LA MIGRATION DU RUTHENIUM-106 DANS LES COLONNES DE SOL

1.1. REPARTITION DU RUTHENIUM-106 DANS LES COLONNES DE SOL

Cette étude a déjà fait l'objet d'une publication dans la Revue Radioprotection [35].

Le tableau 9 et les figures 6 à 9 montrent la répartition, en fonction de la profondeur, du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 étudiées, après percolation d'un litre de solution radioactive. La radioactivité des diverses tranches de sol est très différente sur chaque représentation graphique, nous avons donc utilisé en abscisse une échelle logarithmique de manière à mettre en évidence les très faibles activités, tandis que nous portons la profondeur, en ordonnée, sur une échelle arithmétique. La hauteur de 250 g de terre étant différente suivant le sol, nous avons considéré par simplification de la représentation graphique que chaque tranche de sol (36 g) et de sable de Fontainebleau (30 g) avait respectivement une hauteur de 3 et 1,5 cm. Le chiffre indiqué à droite de chaque graphique mentionne le pourcentage de radionucléide qui n'a pas été sorbé par le sol, et qui est présent, par conséquent, dans le percolat.

CsNO₃

Le césium-137 dans les six sols étudiés est sorbé presque en totalité (98 à 100 % de la radioactivité totale) dès les premiers centimètres de la colonne de sol (0 à 4,5 cm).

Toutefois, nous pouvons observer une très faible variation de la mobilité du césium-137 dans ces sols. Ainsi, dans les sols sableux du Miemar et de Codelet une certaine fraction quoique inférieure à 0,05 %, migre à travers la totalité de la colonne. Par contre, les propriétés physico-chimiques des autres sols : richesse en matière organique, texture plus fine, faible vitesse de percolation, favorisent la sorption de ce radionucléide et par conséquent permet une fixation totale dans les dix premiers centimètres.

TABLEAU 9 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols calcaires exprimée en pour cent de la radioactivité totale.

Sols	Tranches	Fraction sorbée (%)			
		Radionucléides			
		Césium-137	Ruthénium-106		
			Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Chlorure de ruthénium RuCl_3	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$
Miemar	1 sable	20,35	5,00	1,92	0,12
	2 }	78,83	33,35	8,43	2,32
	3 }	0,42	11,05	5,09	2,01
	4 }	0,12	5,57	4,07	1,62
	5 sol	0,10	3,98	3,28	1,59
	6 }	0,07	2,77	3,02	1,31
	7 }	0,04	2,76	2,72	1,32
	8 }	0,02	2,17	2,54	1,04
	9 sable	-	0,44	0,49	0,06
Codelet	1 sable	35,15	15,12	2,31	0,46
	2 }	62,92	48,21	10,82	9,65
	3 }	1,61	7,15	6,99	5,74
	4 }	0,15	4,72	5,15	5,54
	5 sol	0,09	3,76	4,91	4,01
	6 }	0,06	2,59	4,68	3,72
	7 }	0,01	2,07	4,11	3,53
	8 }	-	1,87	3,67	3,20
	9 sable	-	0,39	0,32	0,33
Piboulette	1 sable	42,11	20,92	4,33	0,79
	2 }	57,73	52,21	19,24	21,72
	3 }	0,14	6,68	15,92	16,91
	4 }	0,02	5,32	12,67	12,42
	5 sol	-	3,96	12,11	12,49
	6 }	-	3,15	11,69	10,54
	7 }	-	2,02	9,37	7,42
	8 }	-	1,08	7,01	7,10
	9 sable	-	0,14	0,12	0,08
Pichegu	1 sable	45,58	23,20	5,49	0,72
	2 }	54,31	53,42	38,47	26,42
	3 }	0,10	6,46	17,26	21,31
	4 }	0,01	4,73	12,33	13,04
	5 sol	-	2,75	7,24	10,92
	6 }	-	2,57	5,98	7,21
	7 }	-	1,76	4,32	6,92
	8 }	-	0,15	4,01	5,04
	9 sable	-	0,08	0,09	0,14
Panier	1 sable	44,31	23,10	6,02	0,99
	2 }	55,52	57,71	44,05	37,26
	3 }	0,14	6,52	16,48	18,14
	4 }	0,02	4,40	10,31	11,05
	5 sol	0,01	2,75	8,27	9,49
	6 }	-	1,62	5,44	7,43
	7 }	-	0,96	3,20	5,53
	8 }	-	0,90	3,02	3,43
	9 sable	-	0,05	0,06	0,05
Barthelasse	1 sable	20,31	4,90	1,67	0,10
	2 }	79,64	38,36	11,77	15,92
	3 }	0,04	11,73	9,01	9,50
	4 }	0,01	6,28	8,43	8,72
	5 sol	-	5,47	7,24	7,99
	6 }	-	5,29	6,39	6,42
	7 }	-	4,73	6,52	6,28
	8 }	-	4,30	5,04	5,21
	9 sable	-	0,14	0,36	0,05

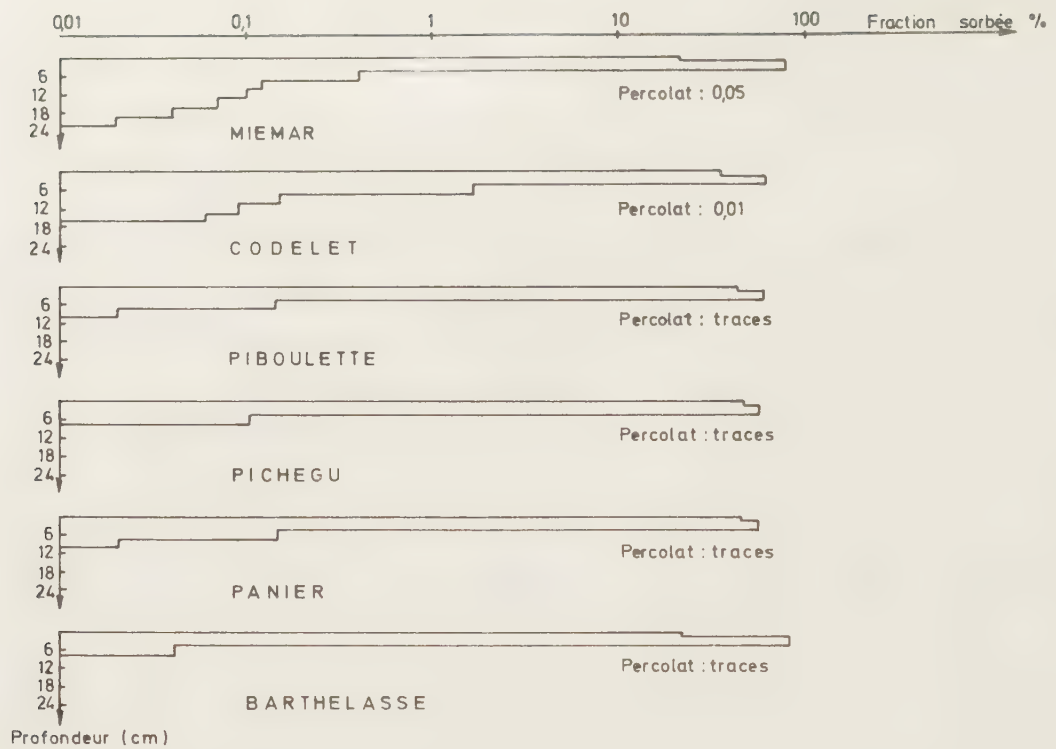


Figure 6 - Répartition du césium-137 en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol

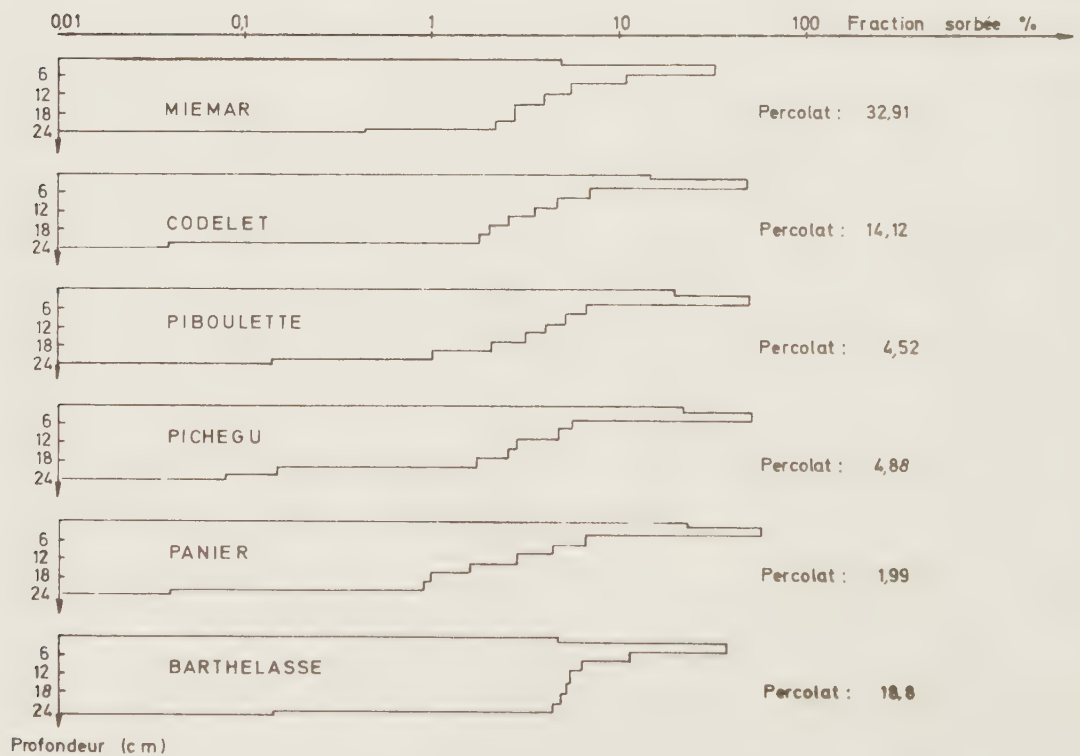


Figure 7 - Répartition des complexes nitrodinitrato : $\text{RuNO NO}_2 (\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$ en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.

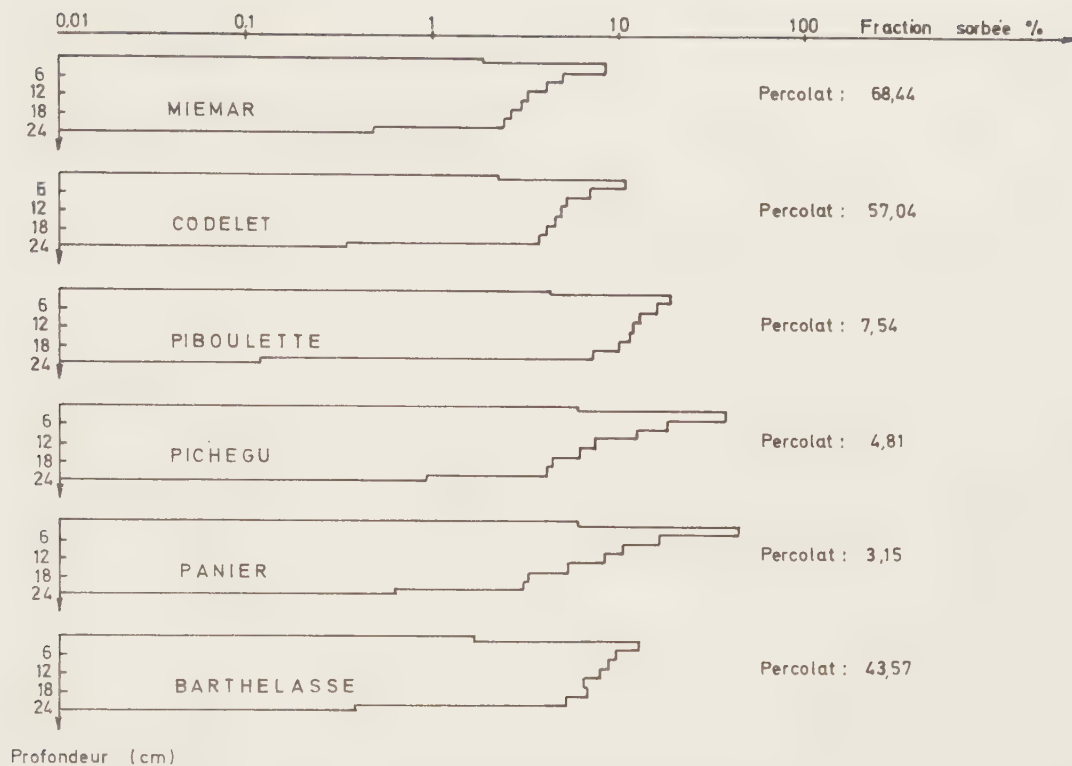


Figure 8 - Répartition du chlorure de ruthénium : RuCl_3 en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol

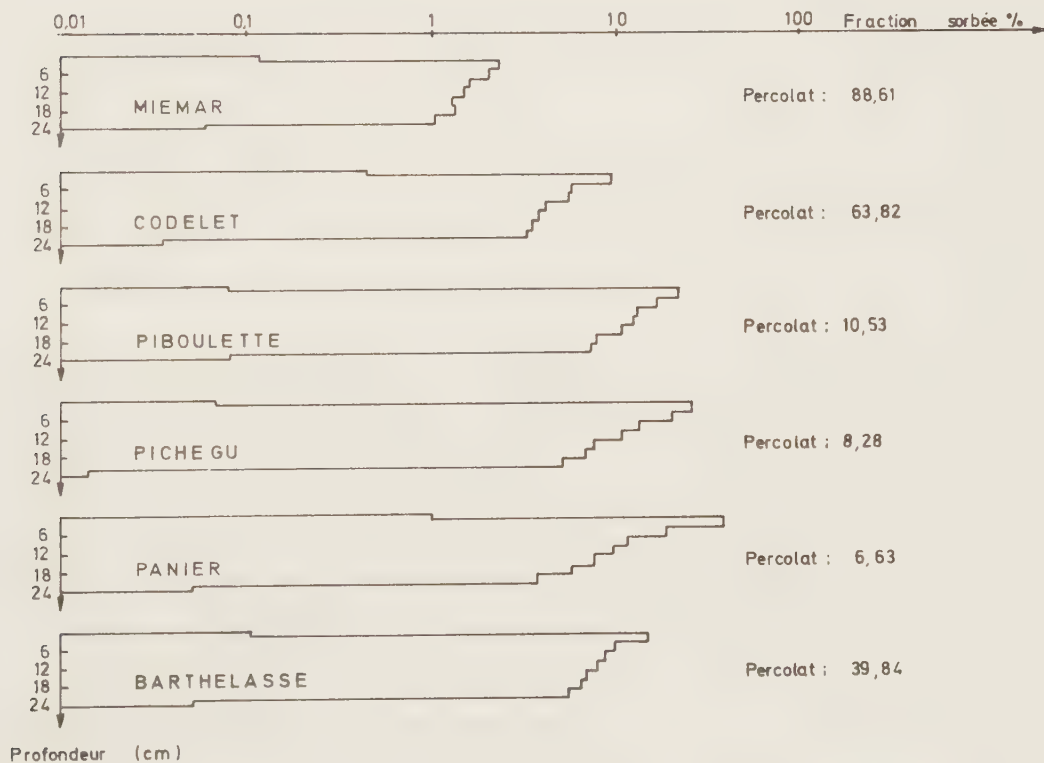


Figure 9 - Répartition des complexes dinitro : $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$ en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.



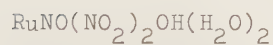
Les complexes nitrodinitrato sont beaucoup plus mobiles que le césium-137. Toutefois les horizons de surface (0 - 4,5 cm) sorbent encore une fraction importante de la radioactivité (de 38 à 80 %). Ces complexes sont présents dans l'ensemble de la colonne et la tranche de sol la plus profonde peut encore renfermer de 1 à 2 % du ruthénium-106. La fraction de ruthénium-106 qui est recueillie dans le percolat varie suivant le sol de 2 à 33 % de la radioactivité totale.

Comme pour le césium-137, les propriétés du sol conditionnent la mobilité de ces complexes, cette mobilité est maximum dans le sol de Miemar mais, elle diminue dans le sol de Barthelasse riche en matière organique malgré que la vitesse de percolation dans ces deux sols soit voisine. Le sol de Codelet présente également une forte radioactivité dans son percolat, tandis que les sols de Piboulette, Pichegu et Panier à texture plus fine sorbent mieux ces complexes.



Le chlorure de ruthénium est plus mobile que les complexes de nitrodinitrato. Les horizons de surface (0 - 4,5 cm) ne sorbent plus que de 10 à 50 % de la radioactivité totale. La fraction qui migre à travers la colonne entière et que l'on retrouve dans le percolat fluctue de manière importante suivant le sol (de 3 à 68 % du ruthénium).

Ainsi, si la mobilité du chlorure de ruthénium est voisine de celle des complexes nitrodinitrato dans les sols de Piboulette, Pichegu et Panier, elle devient par contre très élevée dans les sols de Miemar et de Codelet. Ces deux sols présentent en effet une perméabilité très élevée et une teneur en argiles inférieure à 3,4 %. Dans le sol de Barthelasse nous pouvons noter encore le rôle important joué par la matière organique au cours de la rétention de cette forme chimique de ruthénium-106.



Les complexes dinitro correspondent à la forme la plus mobile de ruthénium. Cette mobilité est particulièrement importante dans les sols de Miemar et de Codelet. Ces sols ne sorbent en effet que 11 et 36 % de la radioactivité totale. Le sol de Barthelasse malgré la durée de percolation très courte retient par contre 60 % de la radioactivité, la matière organique permet ainsi la sorption d'une importante fraction de ces complexes. Dans les autres sols, la mobilité des complexes n'est que légèrement supérieure aux deux autres formes de ruthénium-106.

En résumé, si nous classons les six sols par ordre de mobilité décroissant du ruthénium-106, nous remarquons que cet ordre est sensiblement le même pour les trois formes de ruthénium-106 étudiées : Miemar > Codelet > Barthelasse > Piboulette > Pichegu > Panier. Ainsi dans les sols calcaires, la mobilité maximale est obtenue lorsque le ruthénium-106 se trouve sous une forme de composés anioniques dans des sols très perméables à texture sableuse et pauvres en matière organique. Par contre les composés cationiques sont sorbés

plus rapidement et en quantité plus importante dans les sols à granulométrie fine et riches en matière organique. Cette étude globale ne permet pas toutefois de mettre en évidence le rôle respectif sur la sorption du ruthénium-106 des différents paramètres étudiés : vitesse de percolation, texture et teneur en matière organique.

1.2. MISE EN EVIDENCE DE PLUSIEURS FORMES DE RUTHENIUM-106 DANS UNE MEME SOLUTION

Nous venons d'exprimer dans le paragraphe précédent la répartition possible du ruthénium-106 en profondeur dans le cas d'une contamination éventuelle du milieu naturel, ainsi que les possibilités de pollution des horizons profonds qui en résultent. Nous avons alors constaté que la teneur en ruthénium-106 de chaque tranche de sol diminue progressivement de la tranche 2 à la tranche 8, mais en réalité, ces résultats étaient prévisibles car la fraction de radioactivité mise à la disposition du sol diminue au fur et à mesure de la sorption du ruthénium-106.

Afin de préciser l'étude de la mobilité du ruthénium-106 dans les sols, nous pouvons comparer la sorption de chaque tranche de sol placée dans des conditions identiques de sorption. En effet, si x_n est la fraction sorbée par la $n^{\text{ème}}$ tranche de sol et y la fraction sorbée par les tranches 1 à x_{n-1} , la fraction réellement sorbée par la tranche x_n est égale à $\frac{x_n \times 100}{100 - y}$. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 10 et la figure 10.

Si nous utilisons, comme critère distinctif, la vitesse de sorption qui correspond à la fixation plus ou moins rapide du ruthénium-106 par les différentes tranches de sol, nous pouvons distinguer trois formes de ruthénium-106 que nous définissons arbitrairement par les lettres A, B et C.

Forme A - Elle est caractérisée par une vitesse de sorption très rapide. Cette forme est sorbée uniquement par la partie supérieure de la colonne de sol. Il s'agit certainement de la forme cationique de ruthénium-106 présente initialement dans la solution.

Forme B - Cette forme de ruthénium-106 est sorbée très lentement par le sol et la fraction sorbée est sensiblement constante quelle que soit la tranche de sol considérée. Il s'agit certainement d'une forme anionique qui évolue par déplacement d'équilibre vers une forme cationique sorbable.

Forme C - Cette forme n'est présente qu'au bas des colonnes de sol percolées à faible vitesse (durée de la percolation pour un litre de solution supérieure à 20h). Nous pouvons faire l'hypothèse qu'il s'agit d'une combinaison néoformée qui a évolué par hydrolyse d'une forme anionique vers une forme sorbable.

TABLEAU 10 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols calcaires exprimée en pour cent de radioactivité qui pénètre dans chaque tranche de sol.

Sols	Tranches	Fraction sorbée (%)			
		Radionucléides			
		Césium-137	Ruthénium-106		
			Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Chlorure de ruthénium RuCl_3	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$
Meimar	1 sable	20,35	5,00	1,92	0,12
	2 }	98,97	35,11	8,60	2,58
	3 }	51,22	17,92	5,68	2,06
	4 }	30	11,01	4,81	1,70
	5 } sol	35,71	8,84	4,08	1,69
	6 }	38,89	6,75	3,91	1,42
	7 }	36,36	7,21	3,66	1,45
	8 }	28,57	6,11	3,55	1,16
	9 sable	-	1,32	0,71	0,07
Codelet	1 sable	35,15	15,12	2,31	0,46
	2 }	97,02	56,80	11,08	3,69
	3 }	83,42	19,50	8,06	2,41
	4 }	46,87	15,99	6,47	2,58
	5 } sol	52,84	15,16	6,57	5,10
	6 }	75,00	12,31	6,70	4,99
	7 }	50,00	11,22	6,31	4,98
	8 }	-	11,42	6,01	4,75
	9 sable	-	2,69	0,56	0,51
Piboulette	1 sable	42,11	20,92	4,33	0,79
	2 }	99,72	66,02	20,11	21,89
	3 }	87,50	24,86	20,82	21,82
	4 }	100	26,35	19,05	20,50
	5 } sol	-	26,63	25,31	23,93
	6 }	-	28,87	32,71	29,55
	7 }	-	26,63	38,97	29,52
	8 }	-	18,82	47,79	40,09
	9 sable	-	3,00	1,57	0,75
Pichegu	1 sable	2,31	23,10	5,49	0,72
	2 }	99,94	69,56	40,70	26,61
	3 }	80	27,63	30,80	29,23
	4 }	100	27,95	31,79	25,30
	5 } sol	-	22,56	27,37	28,36
	6 }	-	27,22	31,13	26,13
	7 }	-	25,62	32,65	33,95
	8 }	-	29,35	45,57	37,44
	9 sable	-	24,51	1,84	16,63
Panier	1 sable	44,31	23,10	6,02	0,99
	2 }	99,69	75,05	46,87	37,63
	3 }	82,35	33,98	33,01	35,38
	4 }	66,66	34,72	30,82	27,34
	5 } sol	100	33,25	35,74	26,15
	6 }	-	29,34	36,58	32,21
	7 }	-	24,62	35,93	30,56
	8 }	-	30,61	48,47	33,57
	9 sable	-	24,51	1,87	0,75
Barthelasse	1 sable	20,31	4,90	1,67	0,10
	2 }	99,94	40,34	11,57	15,64
	3 }	80	20,80	10,71	11,51
	4 }	100	13,95	10,87	11,51
	5 } sol	-	14,12	10,47	12,15
	6 }	-	15,90	10,32	11,11
	7 }	-	16,91	11,75	12,23
	8 }	-	18,70	10,29	11,56
	9 sable	-	0,74	0,24	0,13

FRACTION SORBÉE %

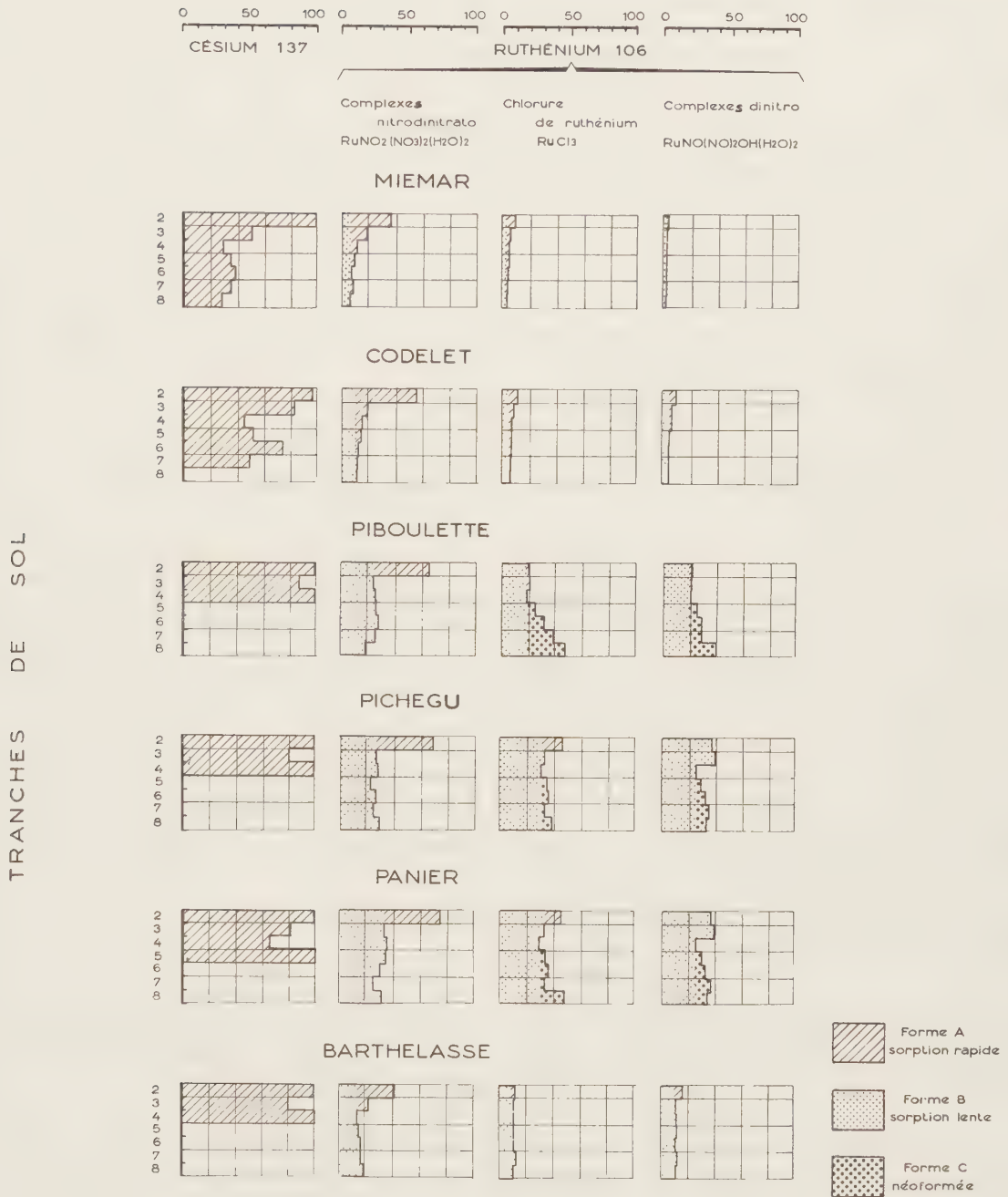
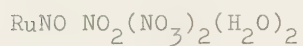


Figure 10 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols calcaires (en pour cent de la radioactivité qui pénètre dans chaque tranche de sol).

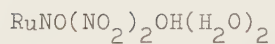
Ces trois formes n'ont pas la même importance suivant la nature de la solution de ruthénium-106 dont elles sont issues.



Il semble que la solution de ce complexe renferme uniquement les deux formes A et B en proportion voisine.



La répartition entre les trois formes serait la suivante : 15 % de forme A, 75 % de forme B et 10 % de forme C.



La forme A cationique est peu importante dans ce complexe (5 %), tandis que le pourcentage des formes moins sorbables B et C est voisin respectivement de 85 et 10 %.

1.3. CONCLUSIONS

En conclusion, cette étude présente un intérêt très important. Elle a le mérite de déterminer trois formes de ruthénium-106 en fonction de la vitesse de sorption et d'autre part de se placer dans des conditions de percolation des sols proches de celles du milieu naturel. Ces trois formes chimiques de ruthénium montrent des différences très nettes de mobilité dans les sols, liées directement à leur nature ionique et, il est curieux de constater l'analogie entre cette classification et la répartition déjà obtenue à partir de l'utilisation de résines anioniques et cationiques (tableau 7). Il nous semble donc intéressant de souligner à nouveau la prédominance des formes cationiques dans les complexes nitrodinitrato et des formes anioniques dans les complexes dinitro. Les formes cationiques étant fixées préférentiellement dans la partie superficielle des colonnes de sol alors que les formes anioniques migrent profondément dans les profils.

2. MISE EN EVIDENCE PAR AGITATION DE DEUX PARAMETRES INFLUANT SUR LA SORPTION : NATURE IONIQUE DU RUTHENIUM-106 ET TEMPS DE CONTACT SOL-SOLUTION RADIOACTIVE

Afin de vérifier les conclusions précédentes concernant la sorption du ruthénium-106 par les sols, il nous a paru opportun de faire varier à partir de l'étude d'un même sol les deux paramètres suivants : nature ionique de la solution et temps de contact sol-solution radioactive. Pour ce travail, nous avons utilisé le sol de Piboulette car il présente parmi les sols de cette région des caractéristiques physico-chimiques intermédiaires. Nous vérifierons dans le paragraphe suivant que les résultats obtenus s'appliquent aussi aux autres sols calcaires du Bas-Rhône.

Tout d'abord, mentionnons que le césium-137, radionucléide de référence, est sorbé par le sol très rapidement; en effet 95 % de la radioactivité initiale sont fixés par le sol seulement après une minute d'agitation (tableau 11, figure 11).

TABLEAU 11 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact sol-solution radioactive

Radionucléides	Temps de contact (mn)								
	1	5	10	40	100	500	1 440 = 1 jour	4 320 = 3 jours	10 080 = 7 jours
Césium-137	95,2	98,1	99,2	99,3	99,6	99,5	99,7	99,7	99,6
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2 (\text{NO}_3)_2 (\text{H}_2\text{O})_2$								
	49,2	60,0	64,9	73,2	80,3	88,4	94,4	98,1	97,4
	Chlorure de ruthénium RuCl_3								
	7,9	9,4	12,4	21,9	36,1	85,7	94,0	97,4	97,5
	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2 \text{OH} (\text{H}_2\text{O})_2$								
	5,2	6,0	7,2	10,5	18,9	42,0	76,2	89,6	92,1

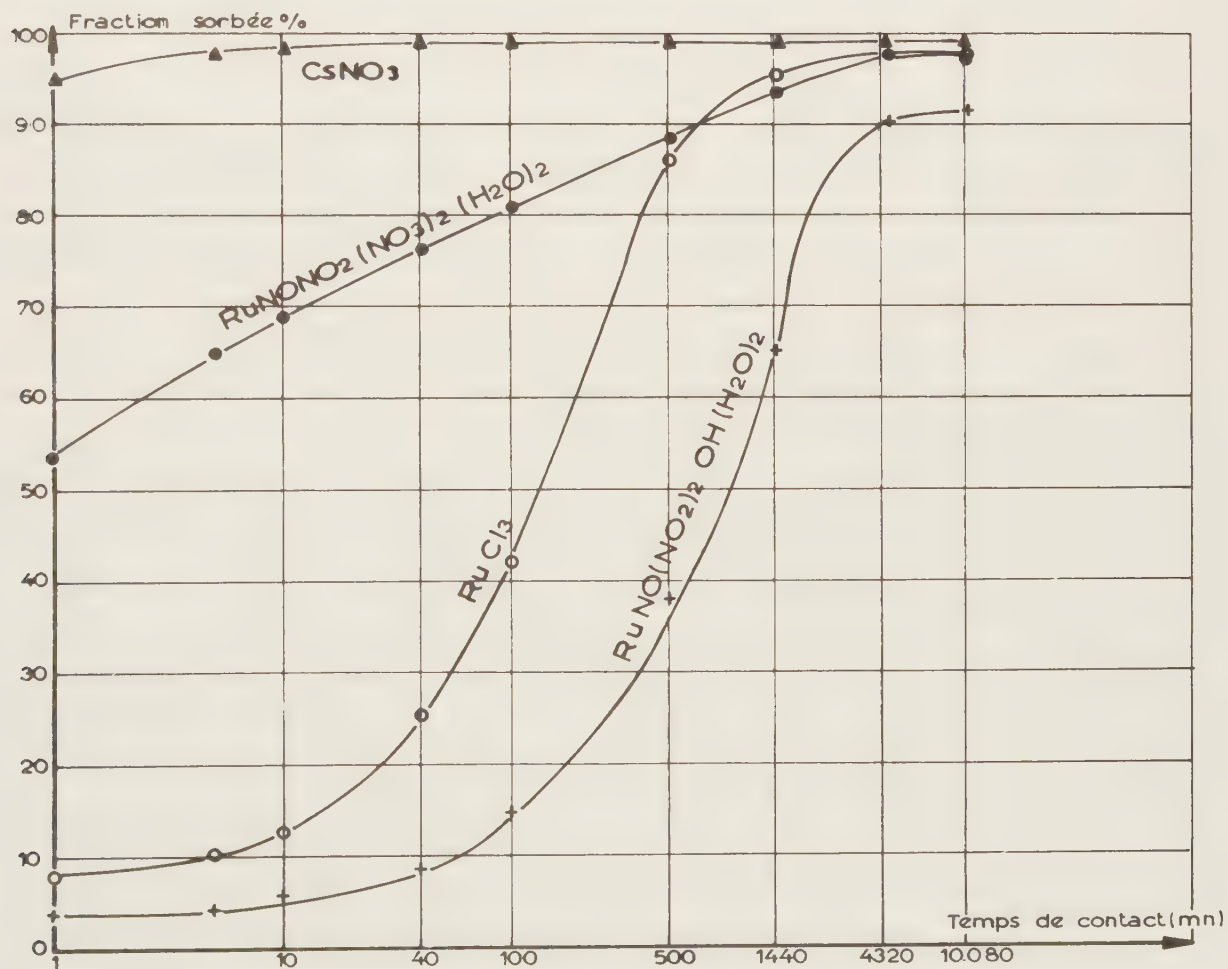


Figure 11 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact sol-solution radioactive.

Par contre, les trois formes de ruthénium-106 sont sorbées beaucoup plus lentement. La nature ionique des solutions radioactives joue d'autre part un rôle très important. Ainsi les complexes nitrodinitrato à caractères cationiques correspondent à la forme de ruthénium dont la sorption est la plus comparable à celle du césium-137; la sorption semble être une fonction logarithmique du temps. La vitesse de sorption décroît pour le chlorure de ruthénium, elle est encore plus lente pour les complexes dinitro à caractères anioniques, la fraction sorbée par le sol est alors inférieure à 10 % pour des temps de contact de 10 mn. Cependant quelle que soit la forme du ruthénium, la sorption est progressive et atteint en trois jours sa valeur d'équilibre qui correspond toujours à un pourcentage sorbé élevé supérieur à 90 %.

En conclusion nous avons mis en évidence que la sorption du ruthénium-106 par ce sol dépend au moins de deux paramètres très importants :

- la nature ionique de la solution dont le rôle est d'autant plus marqué que le temps de contact sol-solution radioactive est faible;
- le temps de contact qui permet une sorption très variable, l'intervalle de variation étant d'autant plus grand que la solution de ruthénium est à caractères plus anioniques.

3. INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL SUR LA SORPTION

Nous avons dissocié deux facteurs importants en ce qui concerne les possibilités de sorption du ruthénium-106 par les sols, à savoir : la texture et la teneur en matière organique; en effet, à partir de nos résultats antérieurs (chap. 4 - § 1.1), nous avons montré l'influence présumée de ces deux paramètres.

Pour ce travail nous avons utilisé deux protocoles, l'un par percolation, l'autre par agitation.

- Par percolation : nous avons percolé tous les sols dans des conditions identiques à la percolation du sol de Panier qui présente le minimum de perméabilité (71,2 h pour un litre de solution), ce qui nous a permis de ne pas tenir compte de l'influence du paramètre vitesse de percolation.
- Par agitation : cette étude par agitation est très intéressante car nous comparons la fraction sorbée de ruthénium-106 en fonction de la nature de sol pour des temps de contact sol-solution radioactive variant d'une minute à 7 jours.

3.1. ETUDE COMPAREE POUR UNE MEME DUREE DE PERCOLATION

Avant d'interpréter les résultats mentionnés dans le tableau 12 nous devons rappeler que les cinq premiers sols, de granulométrie très différente, mettent en évidence l'influence de la texture alors que le sol de Barthelasse nous permet de montrer le rôle joué sur la sorption par de fortes teneurs en matière organique.

TABLEAU 12 - Influence de la nature du sol
sur la mobilité de césium-137 et
des trois formes de ruthénium-106
(Durée de la percolation pour 1 l de solution: 71,2h)

Sols	Radioactivité du percolat (%)			
	Radionucléides			
	Césium-137	Ruthénium-106		
		Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Chlorure de ruthénium RuCl_3	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$
Miemar	traces	2,18	9,13	37,21
Codelet	traces	2,32	7,94	8,31
Piboulette	traces	1,43	5,71	7,42
Pichegu	traces	2,08	3,04	5,92
Panier	traces	1,99	3,15	6,63
Barthelasse	traces	0,92	2,33	1,31

3.1.1. Influence de la texture

Pour les complexes nitrodinitrato, la granulométrie du sol n'intervient que très

faiblement sur leur mobilité (de 1,43 à 2,32 % de la radioactivité totale du percolat). Nous sommes donc amenés à admettre que la sorption de ces complexes par ces sols est fonction essentiellement de la vitesse de percolation.

La texture du sol interviendrait d'une façon plus apparente pour le chlorure de ruthénium et surtout pour les complexes dinitro. La teneur du percolat pour ces deux formes de ruthénium varie respectivement de 3,04 à 9,13 % et de 5,92 à 37,21 %. Mais dans ce cas la mobilité du ruthénium dépend encore essentiellement de la vitesse de percolation puisque dans le percolat du sol de Miemar leur teneur diminue respectivement de 68,44 à 9,13 % et de 88,61 à 37,21 % lorsque les conditions de percolation préexistantes (tableau 8) sont modifiées.

3.1.2. Influence de la teneur en matière organique

A vitesse de percolation égale (tableau 12) nous pouvons mentionner que la mobilité des trois formes de ruthénium-106 est plus faible dans le sol de Barthelasse, riche en matière organique que dans les autres sols quelle que soit leur texture. La fraction de radioactivité recueillie dans le percolat est alors très faible et inférieure à 2,5 % de la radioactivité totale. La présence de matière organique dans un sol augmente donc la sorption du ruthénium-106.

3.2. ETUDE COMPAREE PAR AGITATION POUR UN MEME TEMPS DE CONTACT SOL-SOLUTION RADIOACTIVE

Les résultats sont donnés dans le tableau 13 et la figure 12.

3.2.1. Influence de la texture

Pour chaque forme de ruthénium-106 et pour le césium-137, la vitesse de sorption varie peu avec la composition granulométrique du sol. Nous remarquons toutefois, que la fraction sorbée diminue progressivement au fur et à mesure que la granulométrie devient de plus en plus grossière. Ainsi, par ordre décroissant de vitesse de sorption, nous avons les sols de Panier, de Pichegu, de Piboulette, de Codelet et de Miemar.

Cette différence de sorption est particulièrement significative pour les faibles temps de contact. Au bout de 1 mn d'agitation, les sols de Panier, à texture limoneuse, et de Miemar, à texture sableuse, sorbent respectivement :

- 96,7 et 90,3 % de césium-137
- 52,7 et 37,7 % de complexes nitrodinitrato
- 10,6 et 5,2 % de chlorure de ruthénium
- 7,7 et 2,6 % de complexes dinitro.

Pour des temps de contact de plusieurs jours, le pourcentage de radioactivité sorbé, quel que soit le sol, est sensiblement le même, comme nous l'avons déjà mentionné (chap. 4 - § 1.2), par suite de l'évolution des formes chimiques du ruthénium-106 au

cours du temps; seuls les complexes dinitro semblent être sorbés préférentiellement par les sols limoneux.

TABLEAU 13 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols en fonction du temps de contact
- Influence de la nature du sol

Radionucléides		Sols	Fraction sorbée (%)								
			Temps de contact (mn)								
			1	5	10	40	100	500	1 440 = 1 jour	4 320 = 3 jours	10080 = 7 jours
Césium-137	Miemar	90,3	96,9	97,2	98,1	98,4	98,2	98,8	98,7	99,2	
	Codelet	93,2	97,5	98,4	98,1	98,5	99,0	99,1	99,3	99,3	
	Piboulette	95,2	98,1	99,2	99,3	99,6	99,5	99,7	99,7	99,6	
	Pichegu	96,3	99,0	99,1	99,0	99,4	99,3	99,4	99,5	99,4	
	Panier	96,7	98,8	99,0	99,4	99,7	99,6	99,6	99,6	99,5	
	Barthelasse	96,4	98,4	99,3	99,5	99,3	99,3	99,5	99,7	99,6	
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato RuNO NO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	Miemar	37,7	56,9	61,1	71,5	77,3	87,0	92,5	97,7	98,5
		Codelet	44,2	57,6	63,4	72,4	78,8	86,7	92,9	96,2	97,9
		Piboulette	49,2	60,0	64,9	73,2	80,3	88,4	94,4	98,1	97,4
		Pichegu	50,1	62,4	67,0	76,0	81,2	90,1	93,3	96,4	97,1
		Panier	52,7	62,1	67,3	76,2	82,0	90,4	94,2	97,5	97,3
		Barthelasse	48,8	62,7	67,7	77,3	82,3	92,7	95,7	97,2	97,5
	Chlorure de ruthénium RuCl ₃	Miemar	5,2	6,3	7,9	15,0	25,6	65,9	90,1	95,1	90,4
		Codelet	6,3	7,8	10,2	16,7	33,0	81,3	91,2	96,2	97,2
		Piboulette	7,9	9,4	12,4	21,9	36,1	85,7	94,0	97,4	97,5
		Pichegu	10,8	13,2	16,2	27,3	42,5	85,3	96,2	97,1	97,3
		Panier	10,6	12,0	18,8	29,7	46,4	87,4	96,4	97,3	97,5
		Barthelasse	17,9	23,3	22,5	33,9	54,1	89,0	95,8	98,0	98,1
	Complexes dinitro RuNO(NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂	Miemar	2,6	2,4	2,8	5,0	10,6	28,3	53,6	71,9	95,0
		Godelet	3,3	3,7	4,0	6,1	12,4	37,1	65,0	81,7	88,7
		Piboulette	5,2	6,0	7,2	10,5	18,9	42,0	76,8	89,6	92,1
		Pichegu	9,3	10,6	11,3	15,8	22,3	48,2	78,3	91,2	92,4
		Panier	7,7	9,4	11,3	17,9	23,4	50,7	81,4	91,3	92,2
		Barthelasse	15,1	19,6	22,5	30,8	41,2	69,9	86,2	93,0	94,2

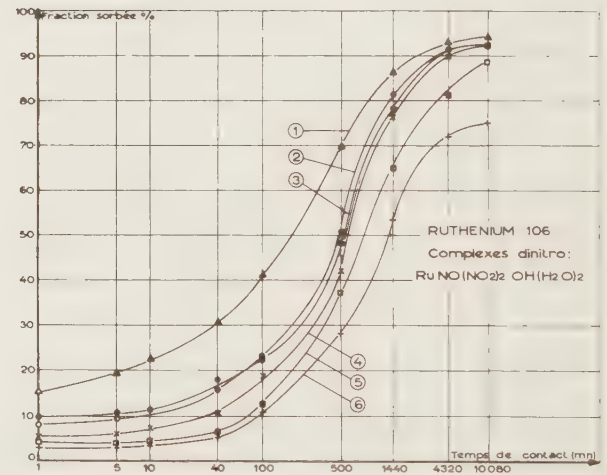
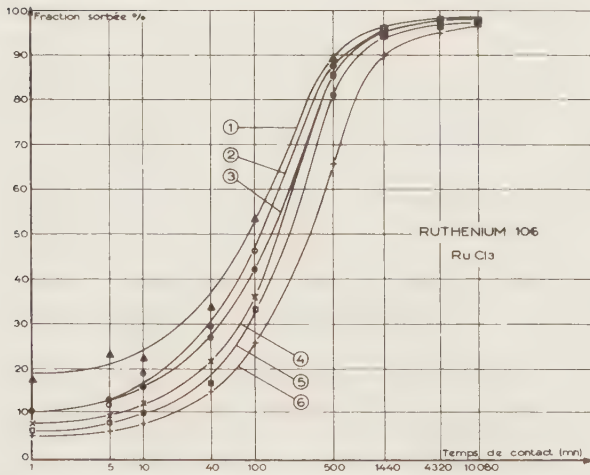
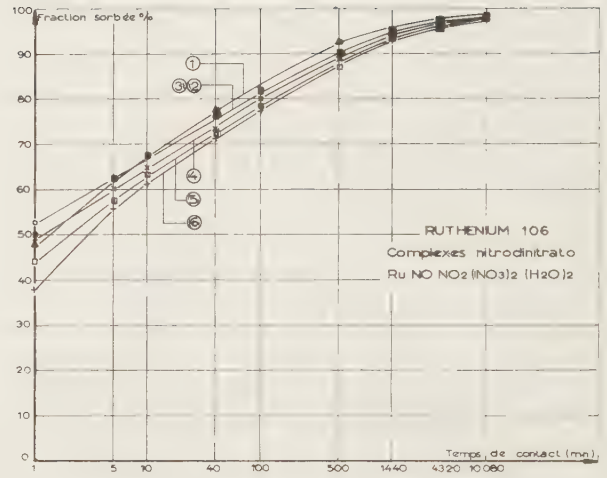
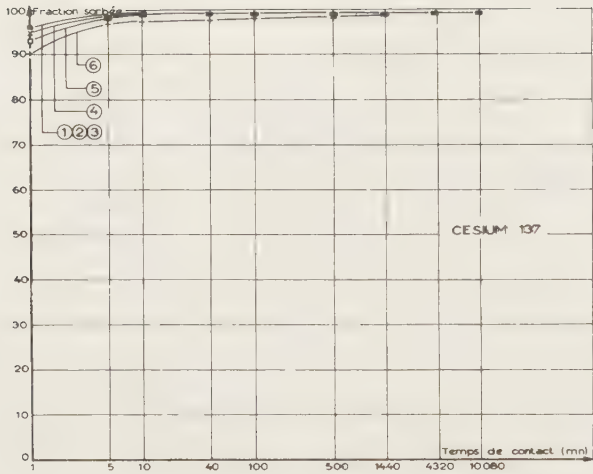


Figure 12 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 en fonction du temps de contact. Influence de la nature du sol : ① Barthelasse, ② Panier, ③ Pichegu, ④ Piboulette, ⑤ Codelet, ⑥ Miemar.

3.2.2. Influence de la teneur en matière organique

Le sol de Barthelasse, riche en matière organique, mais de texture plus grossière que les sols de Pichegu et de Panier, est celui dont le pourcentage de radionucléides sorbés est le plus élevé. La matière organique semble donc favoriser la sorption du ruthénium-106 et son effet est d'autant plus marqué que le temps de contact est faible et que la solution de ruthénium présente des caractères anioniques plus marqués.

L'influence de la matière organique sur la sorption peut être encore mise en évidence par une méthode différentielle. Ainsi, nous avons comparé la sorption avant et après destruction de la matière organique du sol expérimenté. Pour cela, la matière organique est détruite par attaque à l'eau oxygénée ou par passage au four à 600°C pendant 6 heures (tableau 14). Nous constatons que la présence de matière organique dans un sol, augmente la fraction sorbée de quelques pour cent seulement pour les radionucléides étudiés, à l'exception des complexes dinitro, où son rôle dans la sorption devient plus important. Elle permet dans ce cas de doubler la fraction sorbée pour un temps de contact de 100 mn.

TABLEAU 14 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Barthelasse, avant et après destruction de la matière organique

Radionucléides	Temps de contact	Sol de Barthelasse						
		Sans destruction de la matière organique		Destruction de la matière organique par l'eau oxygénée		Destruction de la matière organique au four (600°C)		
		Fraction sorbée %	pH	Fraction sorbée %	pH	Fraction sorbée %	pH	
Césium-137	100 mn	99,4	7,0	99,3	7,5	99,3	8,5	
	1 jour	99,6	7,2	99,6	7,2	99,5	7,9	
	7 jours	99,5	7,0	99,4	6,9	99,5	7,5	
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	100 mn	82,5	6,7	81,3	7,7	81,5	8,3
		1 jour	94,4	6,8	93,7	7,3	92,4	7,5
		7 jours	96,4	6,8	95,1	7,3	94,4	7,3
	Chlorure de ruthénium RuCl_3	100 mn	53,2	6,9	43,8	7,1	41,3	8,4
		1 jour	96,4	7,0	93,0	7,0	92,5	7,7
		7 jours	98,4	6,8	97,2	7,1	95,4	7,4
	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	100 mn	39,2	6,5	17,4	6,9	15,4	8,6
		1 jour	85,1	6,7	73,8	6,9	71,3	7,5
		7 jours	93,1	6,7	90,0	6,8	88,4	7,5

3.3. CONCLUSIONS

Comme nous le montre l'étude par percolation à vitesse de percolation lente et identique pour tous les sols (tableau 12), la texture et la matière organique d'un sol ont un rôle peu important au cours de la sorption des complexes cationiques du ruthénium-106. Ainsi, la fraction sorbée de ces complexes n'augmente que de quelques pour cent pour les sols calcaires en fonction de deux facteurs positifs : granulométrie fine et richesse en matière organique. Par contre, l'influence de la nature du sol est plus marquée au fur et à mesure que la proportion des complexes anioniques augmente dans la solution radioactive.

L'étude par agitation de ces sols (Fig. 12) et la comparaison de la sorption par le sol de Barthelasse avant et après destruction de la matière organique (tableau 14) nous a permis de confirmer et de généraliser les conclusions précédentes. Ainsi nous avons la certitude que l'influence de la nature du sol sur la sorption est d'autant plus marquée que le temps de contact sol-solution radioactive diminue. L'évolution des composés de ruthénium au cours de la sorption (chap. 4 - § 1.2) laisse supposer que la formation progressive de nouvelles formes sorbables par le sol atténue au cours du temps la différence de sorption entre les sols étudiés comme nous le montre d'ailleurs la convergence des courbes de sorption à l'équilibre (Fig. 12).

4. INFLUENCE DU DIAMETRE DES PARTICULES

Nous opérons suivant deux protocoles différents afin de montrer l'influence du diamètre des particules sur la sorption :

- d'une part, après percolation des solutions radioactives sur colonnes de sol, nous séparons les particules contaminées, selon leur diamètre. Cette étude a pour mérite de se rapprocher des conditions naturelles de contamination des sols, toutefois des précautions doivent être prises pour limiter les phénomènes de désorption des radionucléides au cours de la séparation granulométrique;
- d'autre part, par agitation des différentes fractions granulométriques de sol prises isolément, nous comparons la vitesse de sorption des différentes solutions radioactives étudiées. Cette étude permet, pour chaque temps de contact sol-solution radioactive, de connaître la proportion de nucléides sorbés par chacune des fractions granulométriques.

Nous utilisons le sol de Piboulette, car il présente des caractéristiques analytiques intermédiaires. Nous séparons les particules de sol selon leur diamètre dans des tubes thermostatés à soutirage par le fond (méthode utilisée couramment par la SOGREAH et publiée dans un rapport interne). Cette opération s'effectue après dispersion du sol aux ultra-sons (fréquence 80 KHz) sans destruction de la matière organique et du calcaire. Nous obtenons ainsi quatre fractions granulométriques : argiles, limons fins, limons grossiers et sables.

4.1. FIXATION DU RUTHENIUM-106 PAR LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES SEPARÉES APRES CONTAMINATION DU SOL

Nous effectuons une séparation granulométrique de la partie supérieure des colonnes de sol après percolation des solutions radioactives, afin de déterminer la contamination des particules en fonction de leur diamètre.

La teneur en césium et en ruthénium diminue lorsque le diamètre des particules augmente (tableau 15). Ainsi, les argiles peu abondantes (5,4 %) dans ce sol sorbent une fraction importante de la radioactivité (de 30,46 % pour le césium à 84,35 % pour les complexes dinitro) (tableau 16). D'autre part, les sables, fraction la plus importante (52,0 %), ne sorbent que des quantités très faibles de radionucléides (de 18,20 % pour le césium à 0,57 % pour les complexes dinitro).

TABLEAU 15 - Teneur en ruthénium-106 et en césium-137 de chaque fraction granulométrique du sol de Piboulette

Classes granulométriques	Teneur*			
	Radionucléides			
	Césium-137	Ruthénium-106		
		Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Chlorure de ruthénium RuCl_3	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$
Argiles	5,64	7,21	4,31	15,62
Limons $\left\{ \begin{array}{l} \text{fins} \\ \text{grossiers} \end{array} \right.$	2,72	2,52	3,95	1,24
	0,74	0,50	1,04	0,03
Sables	0,35	0,25	0,07	0,011

* Rapport de l'activité de 1 g de la fraction granulométrique sur l'activité de 1 g de sol.

La nature ionique du ruthénium joue un rôle important au cours de sa sorption par les différentes fractions granulométriques. Nous remarquons en particulier que les complexes anioniques n'ont aucune affinité pour les sables alors qu'ils sont sorbés presque totalement par les argiles. Pour les complexes cationiques, ces différences sont moins marquées, toutes les fractions granulométriques contribuent ainsi à la sorption du ruthénium-106.

TABLEAU 16 - Sorption du ruthénium-106 et du césium-137 par chaque fraction granulométrique du sol de Piboulette

Classes granulométriques	Poids %	Fraction sorbée (%)			
		Radionucléides			
		Césium-137	Ruthénium-106		
			Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Chlorure de ruthénium RuCl_3	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$
Argiles	5,4	30,46	38,93	27,27	84,35
Limon {	fins 12,4	33,73	31,24	48,98	15,38
	grossiers 30,2	22,35	15,10	31,40	0,91
Sables	52,0	18,20	13,00	3,64	0,57

4.2. FIXATION DU RUTHENIUM-106 PAR LES FRACTIONS GRANULOMETRIQUES SEPARÉES PUIS CONTAMINÉES

Nous comparons par agitation, la vitesse de sorption des solutions radioactives par les différentes fractions granulométriques du sol.

La sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 augmente lorsque le diamètre des particules diminue (tableau 17 et Fig. 13). En fait, le diamètre des particules a peu d'influence sur la sorption du césium-137, des complexes nitrodinitrato à caractères cationiques, seule la sorption par les sables est nettement inférieure à celle des autres fractions plus fines, et cette différence a tendance à décroître pour des temps de contact supérieurs à 1 jour. Cependant l'influence du diamètre des particules demeure très nette pour les complexes dinitro à caractères anioniques, ainsi en 1 mn les argiles sorbent deux fois plus de ruthénium que les autres fractions granulométriques. A l'équilibre, par contre, seuls les sables ont peu d'affinité pour ces complexes anioniques.

4.3. CONCLUSIONS

Alors que les résultats précédents (chap. 4 - § 3.1.1 et 3.2.1) nous ont montré l'influence de la texture sur la sorption en comparant la fixation des solutions radioactives par des sols de granulométrie différente, cette étude analytique de la sorption en fonction du diamètre des particules nous a permis d'envisager la vitesse de sorption par chaque fraction granulométrique du sol prise isolément.

Les résultats obtenus au cours de ce travail appuient les conclusions précédentes. Ainsi, toutes les fractions granulométriques sorbent le ruthénium-106, mais la présence de limons fins et surtout d'argiles augmente la fraction sorbée par les sols à texture fine alors que la présence de limons grossiers et surtout de sables ralentit le processus de sorption par les sols à texture grossière. En effet, sur la figure 13 nous cons-

tatons que les courbes de sorption des argiles et des limons fins sont en dessus de celle du sol complet alors que les courbes de sorption des limons grossiers et des sables sont en dessous. Ces différences sont cependant négligeables pour les formes cationiques du ruthénium-106 ou pour des temps de contact sol-solution radioactive élevés; elles deviennent progressivement de plus en plus importantes au fur et à mesure que la solution prend un caractère plus anionique ou pour des temps de contact plus faibles.

TABLEAU 17 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact.

- Influence du diamètre des particules

Radionucléides	Fractions granulométriques	Temps de contact (mn)								
		1	5	10	40	100	500	1 440 = 1 jour	4 320 = 3 jours	10080 = 7 jours
Césium-137	Argiles	98,8	99,3	99,3	99,1	99,6	99,7	99,5	99,4	99,5
	Limons fins	97,7	99,3	99,1	99,3	99,4	99,4	99,7	99,5	99,7
	Limons grossiers	95,4	98,5	99,4	99,2	99,0	99,3	99,2	99,2	99,4
	Sables	85,0	91,3	92,6	95,1	95,9	97,0	97,6	97,5	97,7
	Sol complet	95,9	98,6	98,9	98,7	99,1	98,7	99,3	99,2	99,6
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Argiles	55,2	65,4	71,4	77,6	83,7	91,2	94,8	97,7
		Limons fins	54,8	63,3	69,8	75,1	82,3	88,2	93,2	97,5
		Limons grossiers	49,0	60,2	65,4	72,7	81,2	89,2	93,0	97,7
		Sables	20,7	46,6	46,8	59,4	67,3	80,0	87,5	94,3
		Sol complet	51,3	62,5	67,4	75,0	80,1	88,7	92,9	97,7
	Chlorure de ruthénium RuCl_3	Argiles	12,4	15,0	19,9	33,2	52,3	92,7	96,4	98,4
		Limons fins	9,3	12,3	15,7	30,3	47,5	90,0	96,7	97,3
		Limons grossiers	7,2	9,9	12,4	22,4	41,0	87,4	96,3	97,1
		Sables	2,1	5,0	6,2	10,9	17,8	54,7	82,3	92,4
		Sol complet	6,0	8,2	10,7	23,2	42,3	87,7	96,4	97,8
	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	Argiles	14,2	15,8	17,7	27,1	35,0	67,7	87,9	94,2
		Limons fins	6,4	6,8	7,5	10,1	19,5	46,2	76,8	91,5
		Limons grossiers	3,2	4,1	5,0	7,7	15,9	40,8	72,4	87,6
		Sables	2,4	2,3	2,7	5,1	6,8	11,6	20,0	29,3
		Sol complet	4,9	5,3	6,4	10,2	17,9	45,0	76,3	90,8

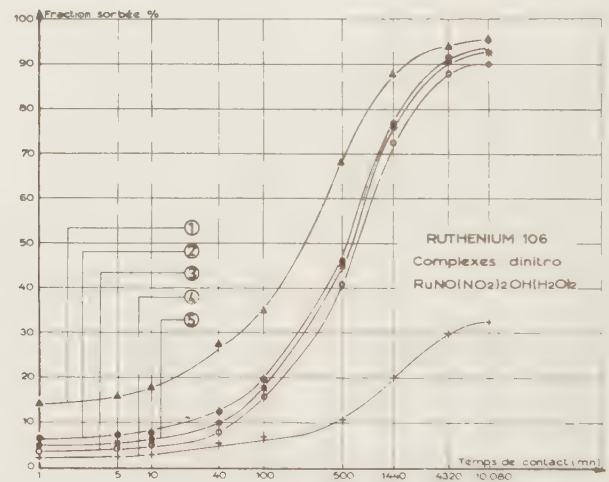
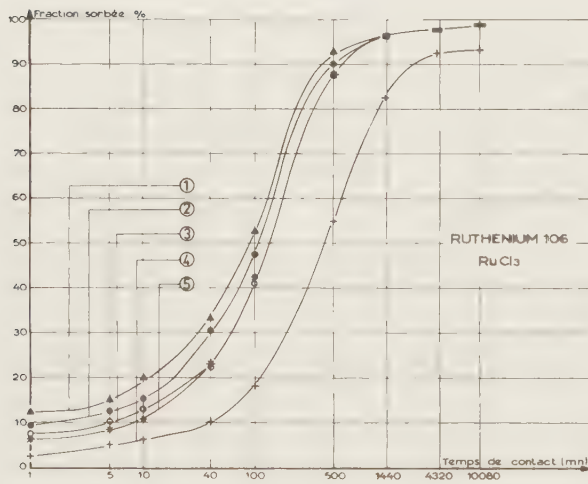
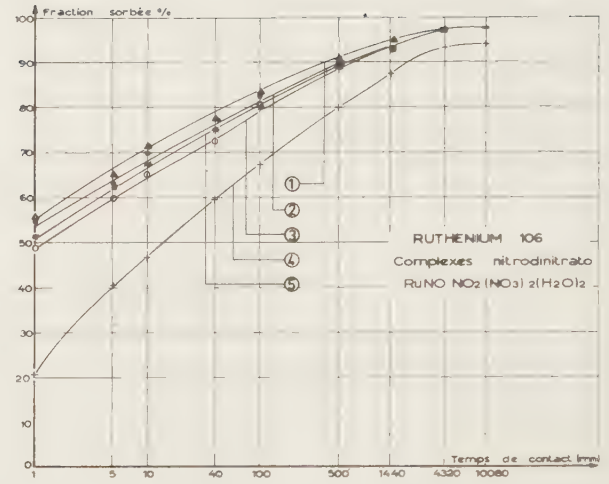
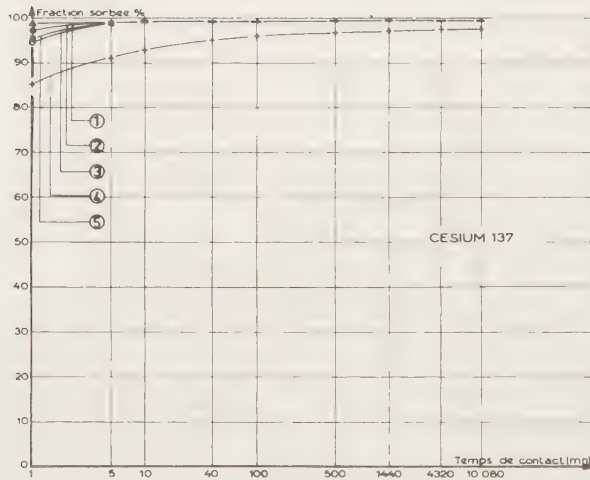


Figure 13 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact. Influence du diamètre des particules : ① $< 2\mu$ - Argiles, ② $2 - 20\mu$ - Limons fins, ③ $20 - 50\mu$ - Limons grossiers, ④ $> 50\mu$ - Sables, ⑤ Sol complet.

5. CONTRIBUTION A L'ETUDE DU MECANISME DE LA SORPTION

Nous avons utilisé jusqu'ici le terme de sorption pour désigner la fixation des radionucléides par les fractions granulométriques des sols, mais en réalité ce terme est très général. Certains auteurs cependant, pour être plus précis, ont subdivisé la sorption.

Selon MERCIER [36] la sorption correspond à deux types de fixation :

- soit une adsorption : fixation du soluté à la surface du sorbant;
- soit une absorption : fixation du soluté à l'intérieur du sorbant.

Une deuxième classification consiste à distinguer selon BREY [37] :

- la sorption physique qui correspond à la fixation des radionucléides par l'intermédiaire des forces de Van der Waals ou par précipitation à la surface des particules;
- la sorption chimique qui résulte de la fixation des radionucléides par les colloïdes du sol. Ainsi, le complexe argilo-humique retient en partie sous une forme échangeable les radionucléides qui peuvent participer par la suite au processus d'échange réversible avec les cations présents dans la solution.

Nous allons donc tenter de déterminer si la sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 étudiées résulte d'un simple phénomène d'échange ionique ou s'il s'agit au contraire, d'une sorption physique qui ne dépendrait que de la surface des particules.

5.1. INFLUENCE DU RAPPORT SOL-SOLUTION RADIOACTIVE

Le tableau 18 et la figure 14 montrent que la fraction sorbée de césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 est une fonction croissante du rapport sol-solution radioactive. Alors que la valeur de ce rapport influe peu sur la fraction sorbée de césium-137 et des composés cationiques du ruthénium-106, cette valeur joue un rôle important au cours de la sorption des composés anioniques du ruthénium-106; ainsi, dans ce dernier cas, après 7 jours d'agitation 100 g/l de sol sorbent 96 % de ces complexes alors que 0,25 g/l de sol n'en sorbent à peine que 20 %.

Afin de nous rendre compte si la sorption résultait d'un échange ionique, nous avons fait intervenir le coefficient K_d . Nous rappelons que le K_d est égal au rapport $\frac{F_s/m}{F_l/v}$ où :

F_s = fraction de radionucléide sorbée par le sol

F_l = fraction de radionucléide non sorbée

m = poids du sol en gramme

v = volume de la solution en millilitre.

TABLEAU 18 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact
- Influence du rapport sol-solution radioactive

Radionucléides	Rapport sol-solution radioactive (g/l)	Fraction sorbée (%)								
		Temps de contact (mn)								
		1	5	10	40	100	500	1440= 1 jour	4320= 3 jours	10080= 7 jours
Césium-137	100	96,3	99,0	98,8	99,2	99,6	99,4	99,3	99,5	99,7
	25	95,6	98,4	99,1	99,3	99,5	99,5	99,4	99,6	99,5
	5	93,0	96,2	96,8	97,5	98,0	98,7	99,0	99,2	99,1
	1	87,2	91,8	94,3	95,1	95,2	95,1	95,3	95,3	95,3
	0,25	77,4	82,1	84,1	85,9	86,4	87,5	87,4	87,6	87,7
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	100	56,8	67,5	71,2	77,8	82,5	90,7	95,1	97,2
		25	93,4	65,0	69,0	76,3	81,2	83,4	94,7	97,4
		5	52,1	63,1	67,2	73,9	78,7	82,4	92,0	96,1
		1	48,9	59,9	63,6	70,1	75,0	81,9	87,6	91,9
		0,25	30,6	47,2	49,1	60,4	66,4	72,3	79,6	82,3
	Chlorure de ruthénium RuCl_3	100	10,1	12,6	14,7	28,7	46,6	87,3	95,2	97,4
		25	7,6	10,8	12,2	25,6	42,4	86,2	96,1	97,9
		5	6,2	7,4	11,6	20,1	36,0	85,1	95,7	97,4
		1	2,5	4,7	7,5	11,0	20,1	67,6	62,4	96,9
		0,25	2,9	2,6	4,1	8,4	11,5	46,3	86,9	95,2
	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	100	7,4	9,7	12,4	19,6	30,8	67,2	92,1	96,5
		25	4,0	3,9	5,1	8,2	14,3	37,6	65,0	90,4
		5	2,8	2,4	4,9	5,2	8,1	22,1	37,6	64,0
		1	2,4	1,9	2,2	4,1	5,2	9,9	18,6	29,9
		0,25	1,3	1,7	2,7	2,3	3,3	6,2	10,9	18,8

Cette valeur du K_d est calculée à l'équilibre pour un temps de contact sol-solution radioactive de 7 jours. D'après BHAGAT et GLOYNA [23] la sorption résulte uniquement d'un processus d'échange ionique avec le complexe absorbant du sol si la valeur du K_d reste constante lorsque le rapport sol-solution radioactive varie.

Pour les composés cationiques du ruthénium-106 les valeurs du K_d (tableau 19) deviennent environ cent fois plus petites lorsque le rapport sol-solution radioactive augmente de 0,25 à 100 g/l; il semblerait donc qu'à côté d'un processus d'échange ionique éventuel s'établirait un processus de sorption non ionique dominant. Par contre, les composés anioniques du ruthénium-106 semblent être sorbés par les sols selon le processus chimique d'échanges ioniques, en effet les valeurs du K_d , bien que fluctuant à cause de

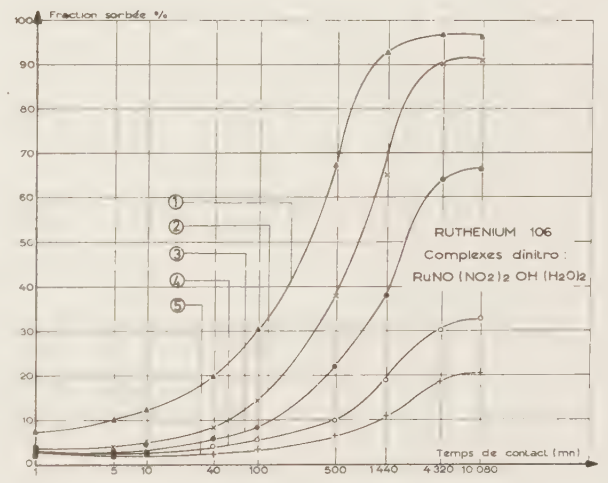
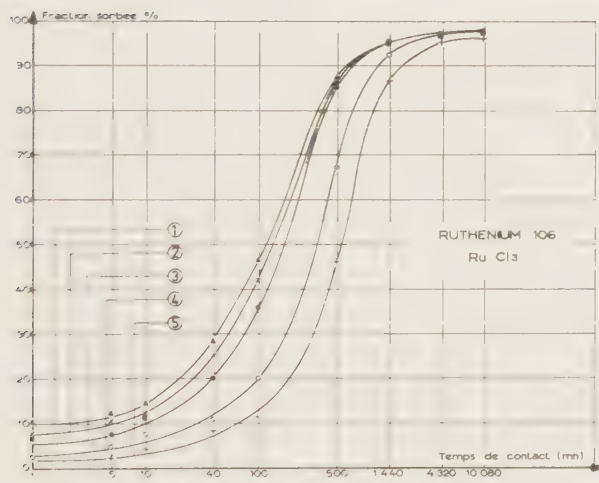
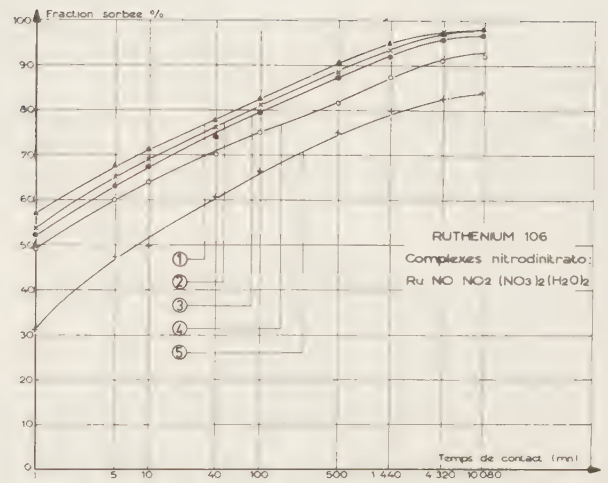
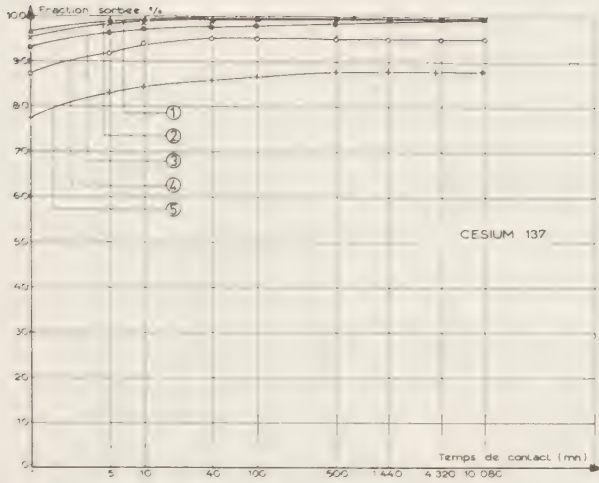


Figure 14 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact. Influence du rapport sol-solution radioactive.

l'imprécision des calculs, ne subissent pas d'importantes variations.

TABLEAU 19 - Kd (ml/g) en fonction du rapport sol-solution radioactive pour un temps de contact de 7 jours

Radionucléides	Rapport sol-solution radioactive (g/l)	Fraction sorbée par le sol de Piboulette (%)	Kd (ml/g)	
Césium-137	100	99,7	3 323	
	25	99,5	7 960	
	5	99,1	22 022	
	1	95,3	20 276	
	0,25	87,7	28 520	
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	100	97,4	375
		25	97,1	1 339
		5	96,8	6 050
		1	92,3	12 333
		0,25	83,0	19 529
	Chlorure de ruthénium RuCl_3	100	98,1	516
		25	97,6	1 627
		5	97,8	8 891
		1	97,2	34 714
		0,25	96,1	98 564
	Complexes dinitro $\text{Ru NO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	100	96,2	253
		25	91,2	414
		5	66,4	305
		1	32,6	484
		0,25	20,1	1 006

Pour le césium-137 les valeurs du Kd sont sensiblement constantes jusqu'à une valeur du rapport sol-solution radioactive égale à 5 g/l; au-delà de cette valeur les ions compétitifs, tels que le potassium et le sodium apportés par une quantité croissante de sol, diminuent la sorption, donc le Kd. Ces derniers résultats sont en accord avec ceux obtenus par REYNOLDS et GLOYNA [38].

A partir des résultats précédents (tableau 18 et figure 14), nous pouvons déterminer si le césium-137 et les trois formes de ruthénium-106 suivent un isotherme de sorption à l'équilibre, comme l'a décrit FREUNDLICH, de la forme $\frac{x}{m} = a C^b$ où :

x = pourcentage de radioactivité sorbé
m = poids de sol

C = pourcentage de radioactivité non sorbé
a et b = constantes caractéristiques du radionucléide étudié.

L'expression logarithmique de cette relation $\log \frac{x}{m} = \log a + b \log C$ fait apparaître une relation de proportionnalité entre le logarithme de $\frac{x}{m}$ et le logarithme de C.

Cette relation est vérifiée (Fig. 15) pour les solutions de radionucléides où les formes cationiques prédominent (césium-137 et complexes nitrodinitrato). Par contre, les solutions de ruthénium-106 à caractères anioniques ne suivent pas cet isotherme de sorption ce qui, par conséquent, démontre une fois de plus que le ruthénium-106 sous forme anionique est en continuelle évolution dans la solution par déplacement des équilibres chimiques.

5.2. INFLUENCE DE LA SURFACE DES PARTICULES

Nous séparons à l'aide de tubes à soutirage par le fond des particules dont le diamètre est égal à 2, 15, 40 et 200 μ . Nous déterminons au bout d'un temps d'agitation d'une heure pour chacun de ces diamètres, la fraction de radionucléides sorbée par des quantités croissantes de particules (Fig. 16).

Pour chaque poids de particules de diamètre donné, nous calculons en les supposant sphériques, leur surface totale [39]. Nous avons porté sur les diagrammes de la figure 17 la surface des particules en fonction de la fraction sorbée de radionucléides. Le tableau 20 indique la correspondance entre surface et poids des particules de différents diamètres.

TABLEAU 20 - Détermination de la surface des particules

Diamètre des particules (μ)	Surface des particules (cm ²)				
	Poids des particules (g)				
	0,25	1	5	25	100
2	1 870	7 500	37 500	187 500	750 000
15	245	1 000	5 000	25 000	100 000
40	93,7	375	1 875	9 375	37 500
200	18,7	75	375	1 875	7 500

Pour le césium-137 une faible surface de particules (100 cm²) est suffisante pour sorber plus de 80 % de la radioactivité initiale (Fig. 17), ainsi la fraction sorbée varie très peu pour une surface croissante de particules et par conséquent cette étude en phase de saturation de la sorption n'offre que peu d'intérêt.

Par contre, pour les trois formes de ruthénium, nous pouvons faire à partir de la figure 17 les remarques suivantes :

- des surfaces identiques d'argiles, de limons ou de sables sorbent une même

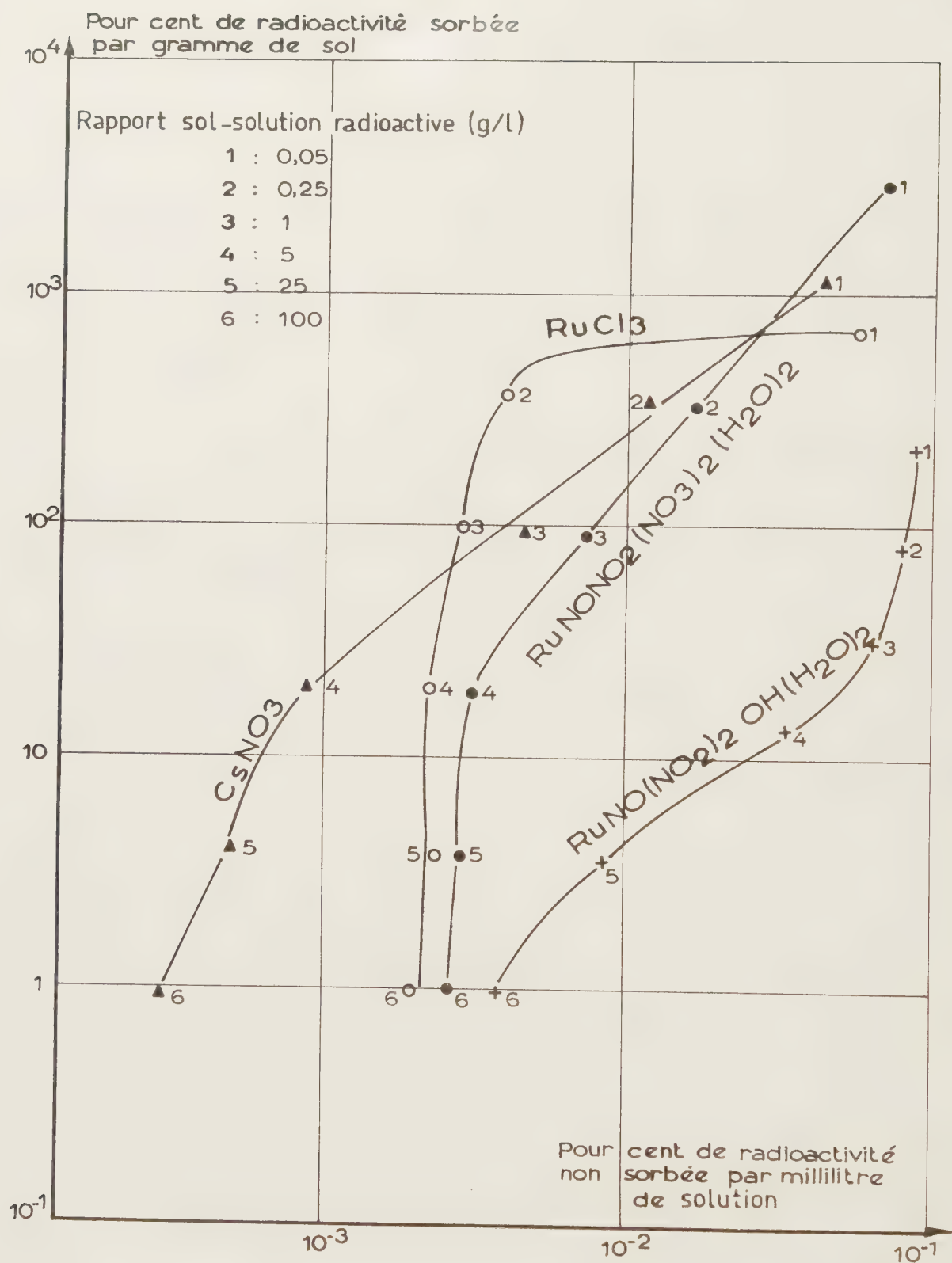


Figure 15 - Isotherme de sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du rapport sol-solution radioactive (temps de contact : 7 jours).

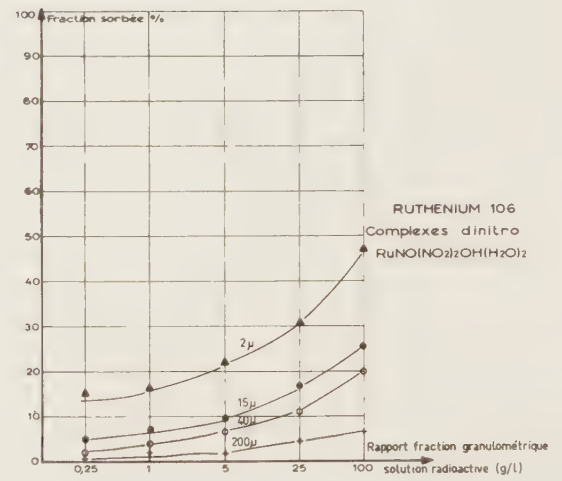
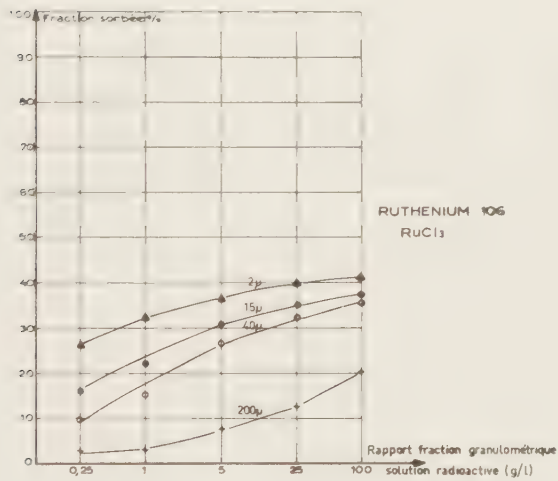
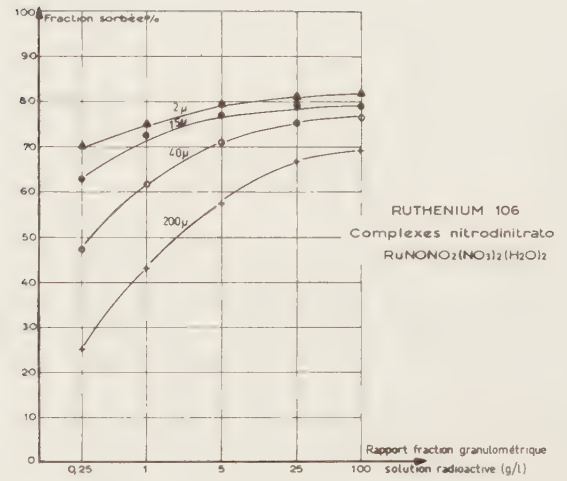
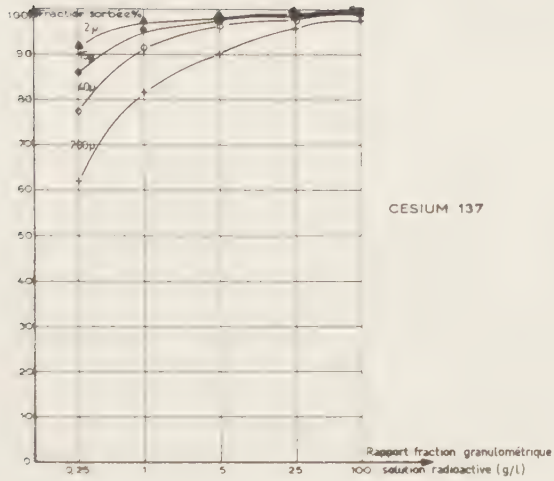


Figure 16 - Sorption du césium - 137 et des trois formes de ruthénium - 106 par le sol de Piboulette en fonction du rapport fraction granulométrique - solution radioactive. Influence du diamètre des particules (temps de contact : 1 heure).

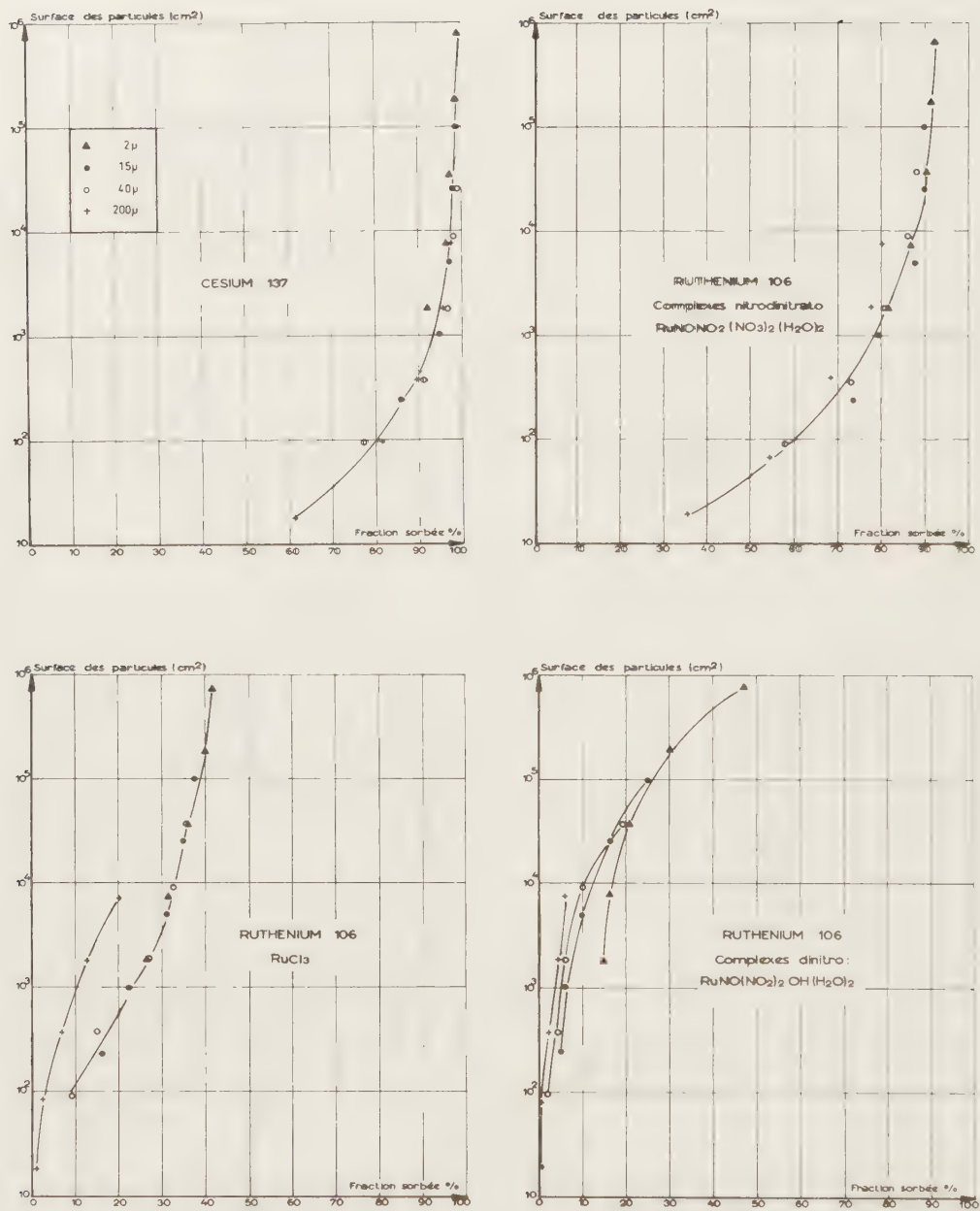


Figure 17 - Surface des particules en fonction de la fraction sorbée de césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 (temps de contact : 1 heure).

surface de limons ou d'argiles;

- les sables sorbent moins de chlorure de ruthénium qu'une même surface de limons ou d'argiles;
- les complexes dinitro ont un comportement spécifique, en effet, pour une même surface de particules, la fraction sorbée décroît lorsque le diamètre des particules augmente.

5.3. CONCLUSIONS

A partir des études du K_d et de la sorption en fonction de la surface des particules, nous avons pu mettre en évidence le mécanisme de la sorption des deux radionucléides étudiés par les sols.

Comme l'ont déjà signalé certains auteurs, le césium-137 est toujours sorbé essentiellement selon un processus d'échange ionique avec le complexe absorbant du sol.

Par contre, les composés anioniques et cationiques du ruthénium-106 sont sorbés selon un processus différent. La sorption des complexes cationiques est de nature essentiellement physique et par conséquent dépend presque uniquement de la surface des particules. Inversement la nature des particules joue un rôle au cours de la sorption des complexes anioniques qui après une évolution lente en complexes cationiques sont sorbés préférentiellement, à surfaces équivalentes, par les fractions granulométriques les plus fines. C'est la raison pour laquelle, comme nous l'a montré une étude précédente (chap.⁴ - § 3.2.1) l'influence de la texture du sol sur la sorption est plus marquée pour les complexes anioniques que pour les complexes cationiques.

CHAPITRE 5

MOBILITE DU RUTHENIUM-106 DANS LES SOLS ACIDES

Toute l'étude précédente ne repose que sur un même type de sol car tous les sols irrigués du Bas-Rhône sont des sols bruns calcaires. Nous nous proposons d'élargir le cadre de ce travail relatif aux conclusions obtenues sur la mobilité du ruthénium-106 dans les sols calcaires aux sols acides. Dans ce but, nous étudions les différents horizons définis d'un sol brun acide et d'un sol lessivé.

1. RESULTATS

1.1. SORPTION GLOBALE DU RUTHENIUM-106 PAR LES SOLS ACIDES

En ce qui concerne les sols acides nous avons uniquement utilisé le protocole par agitation qui s'est avéré beaucoup plus intéressant au cours de l'étude de la sorption du ruthénium-106 par les sols calcaires. D'autre part, nous n'avons mentionné que les résultats montrant la différence de mobilité du ruthénium-106 entre les sols.

1.1.1. Sol brun acide du Rudlin

Pour sorber 50 % de la radioactivité introduite, les sols calcaires exigeaient les temps de contact sol-solution radioactive suivants (chap. 4 - § 3.2.1) :

de 1 mn à 4 mn pour les complexes nitrodinitrato;

de 100 mn à 300 mn pour le chlorure de ruthénium;

de 200 mn à 1 jour pour les complexes dinitro,

tandis que pour ce sol acide, suivant l'horizon considéré, il faut :

de 30 mn à 200 mn pour les complexes nitrodinitrato;

de 1 mn à 3 jours pour le chlorure de ruthénium;

de 3 mn à au-delà de 7 jours pour les complexes dinitro

(tableau 21 et figure 18).

TABLEAU 21 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol du Rudlin en fonction du temps de contact
- Influence de la nature de l'horizon

Radionucléides	Horizons	Fraction sorbée (%)									
		Temps de contact (mn)									
		1	5	10	40	100	500	1 440 = 1 jour	4 320 = 3 jours	10 080 = 7 jours	
Césium-137	A ₁₁	92,4	97,4	97,6	98,5	98,2	98,5	99,2	99,0	98,9	
	A ₁₂	91,2	92,3	97,0	98,0	98,0	98,4	99,0	99,1	99,1	
	(B)	90,3	92,0	96,1	97,4	97,5	97,2	98,5	98,9	98,4	
	(B)C	90,7	91,4	97,1	97,9	98,5	99,1	97,2	98,9	97,8	
	C	89,1	91,8	96,8	98,3	96,4	98,3	97,4	98,0	99,2	
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato RuNO NO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	A ₁₁	10,4	17,7	22,3	34,6	48,2	64,9	75,4	90,1	95,0
		A ₁₂	12,9	23,2	31,4	47,4	54,2	75,0	87,8	94,3	97,4
		(B)	15,3	28,3	32,8	50,1	60,0	82,2	93,5	96,4	98,2
		(B)C	18,7	32,6	37,4	55,6	65,6	85,3	95,2	96,4	97,2
		C	21,6	32,8	39,3	53,4	67,2	87,1	95,6	95,7	96,5
	Chlorure de ruthénium RuCl ₃	A ₁₁	1,5	1,7	2,5	2,6	4,9	9,9	17,3	43,1	76,8
		A ₁₂	2,3	1,3	2,7	5,2	5,7	12,6	27,2	62,1	82,4
		(B)	2,1	2,4	5,0	7,4	6,0	15,1	33,0	71,5	83,0
		(B)C	4,0	6,0	5,4	8,0	9,3	16,3	35,4	70,2	84,2
		C	4,8	5,2	7,3	8,2	10,5	20,0	36,8	74,2	85,3
	Complexes dinitro RuNO(NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂	A ₁₁	1,3	2,7	2,0	2,4	2,6	8,0	17,4	22,5	42,5
		A ₁₂	2,4	3,1	2,9	2,5	4,9	10,1	18,3	33,0	52,3
		(B)	2,5	2,1	5,0	6,3	6,0	12,5	21,2	42,9	62,1
		(B)C	2,4	3,4	3,4	5,7	7,5	16,8	23,6	48,7	65,2
		C	2,0	4,1	4,2	5,3	7,4	15,6	26,0	50,8	70,7

1.1.2. Sol brun lessivé de la Grande Fraize

Quel que soit l'horizon considéré (tableau 22 et figure 19), les courbes de sorption obtenues avec le sol brun lessivé de la Grande Fraize ont une position intermédiaire entre celles des sols calcaires (Fig. 12) et celles des différents horizons du sol brun acide étudié précédemment (Fig. 18). Ainsi pour sorber 50 % de la radioactivité du ruthénium-106 introduite, il faut les temps de contact sol-solution radioactive suivants :

de 7 mn à 15 mn pour les complexes nitrodinitrato
de 500 mn à 1 jour pour le chlorure de ruthénium
de 1 jour à 3 jours pour les complexes dinitro.

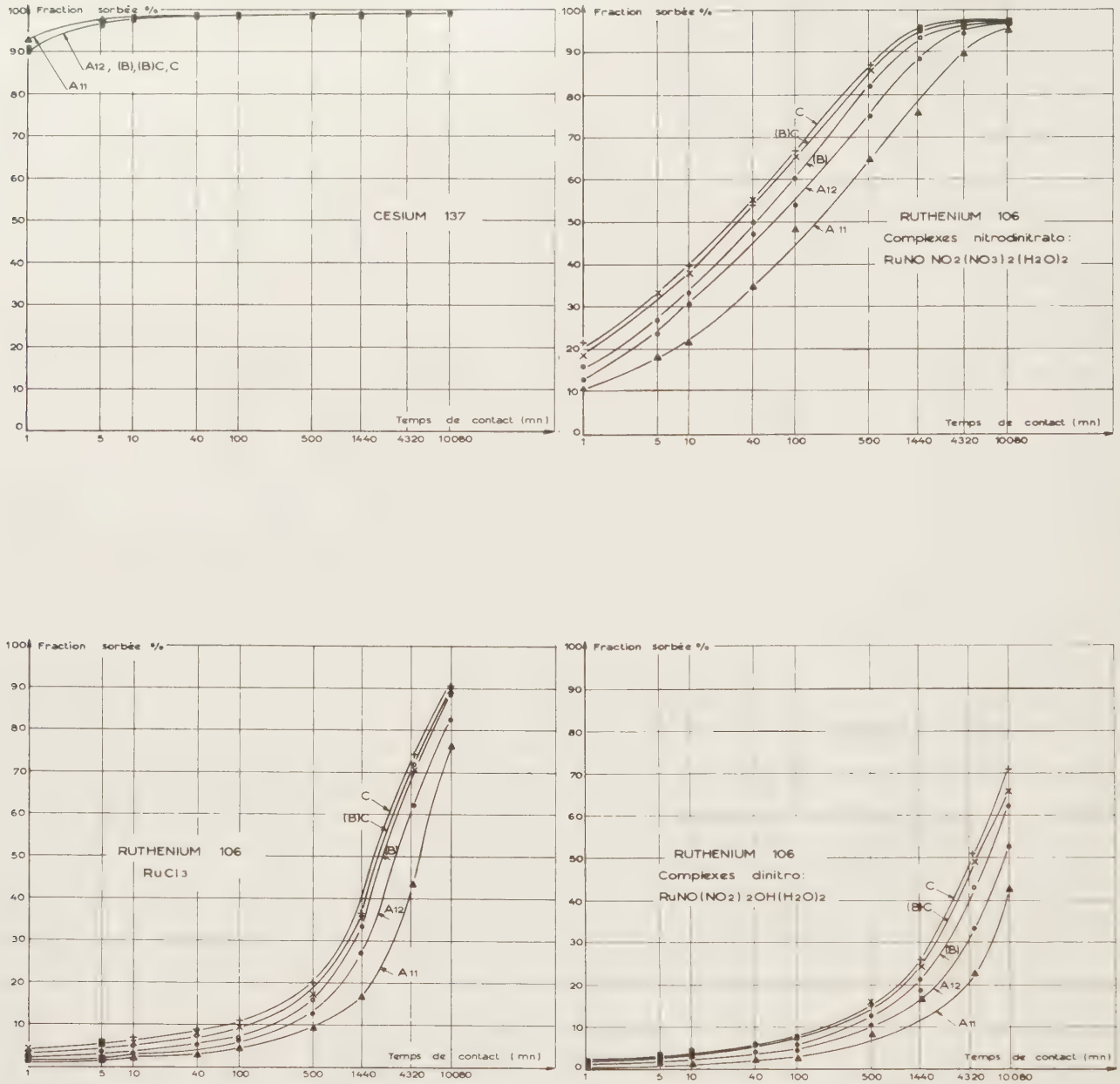


Figure 18 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol du Rudlin en fonction du temps de contact. Influence de la nature de l'horizon.

TABLEAU 22 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de la Grande Fraize en fonction du temps de contact
- Influence de la nature de l'horizon

Radionucléides	Horizons	Fraction sorbée (%)								
		Temps de contact (mn)								
		1	5	10	40	100	500	1 440 = 1 jour	4 320 = 3 jours	10 080 = 7 jours
Césium-137	A ₁	89,2	96,3	97,2	97,4	97,5	97,9	97,3	99,1	98,4
	A ₂	90,3	96,2	96,4	96,4	97,2	97,1	98,4	99,0	98,8
	B	87,4	96,8	97,3	98,4	98,0	98,1	97,9	98,7	98,5
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	A ₁	30,7	46,0	55,0	64,8	75,6	88,2	96,2	97,4
		A ₂	24,3	38,2	44,9	57,7	66,2	84,7	95,3	97,6
		B	21,1	37,1	47,3	61,8	72,0	87,6	95,3	97,0
	Chlorure de ruthénium RuCl_3	A ₁	3,2	5,4	5,0	14,6	23,4	47,3	68,9	90,0
		A ₂	5,3	7,5	9,0	17,4	26,8	45,4	70,3	89,9
		B	7,8	8,2	10,0	16,2	21,4	38,3	55,0	77,4
	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	A ₁	1,4	5,3	7,4	12,1	17,4	30,7	43,3	67,2
		A ₂	4,5	7,1	9,3	13,4	15,2	26,7	40,1	58,4
		B	7,1	8,3	9,7	12,8	13,3	24,8	34,9	52,1

1.1.3. Conclusions

Tout d'abord à partir des résultats obtenus, nous pouvons conclure que la vitesse de sorption du césium-137 ne varie pas en fonction de la granulométrie et du pH des sols, ainsi pour tous les sols nous observons une sorption très rapide de ce radionucléide.

Par contre, le pH acide du sol favorise la migration des trois formes de ruthénium-106. En effet, quelle que soit la texture du sol et sa richesse en matière organique, la sorption des complexes de ruthénium-106 par les sols acides, bien que fluctuant avec ces paramètres, est toujours inférieure à celle des sols calcaires, même si ces derniers sont dans des conditions défavorables de sorption (sol à texture grossière et pauvre en matière organique). Toutefois ces remarques ne sont valables que dans le cas d'un même temps de contact sol-solution radioactive. Par conséquent, en fonction de ce paramètre, il se pourrait que la mobilité pour une même forme de ruthénium-106 soit plus forte dans les sols calcaires que dans les sols acides. Il est bien évident, que cette éventualité existerait pour un sol calcaire sableux très perméable comparé à un sol acide argileux à très faible vitesse de percolation. Enfin, comme pour les sols calcaires, la vitesse de sorption du ruthénium-106 diminue lorsque la proportion des composés à caractères anioniques augmente.

L'acidité du sol en fait, n'a fait subir qu'une translation positive parallèle à l'axe des temps de contact, des différentes courbes, sans les déformer.

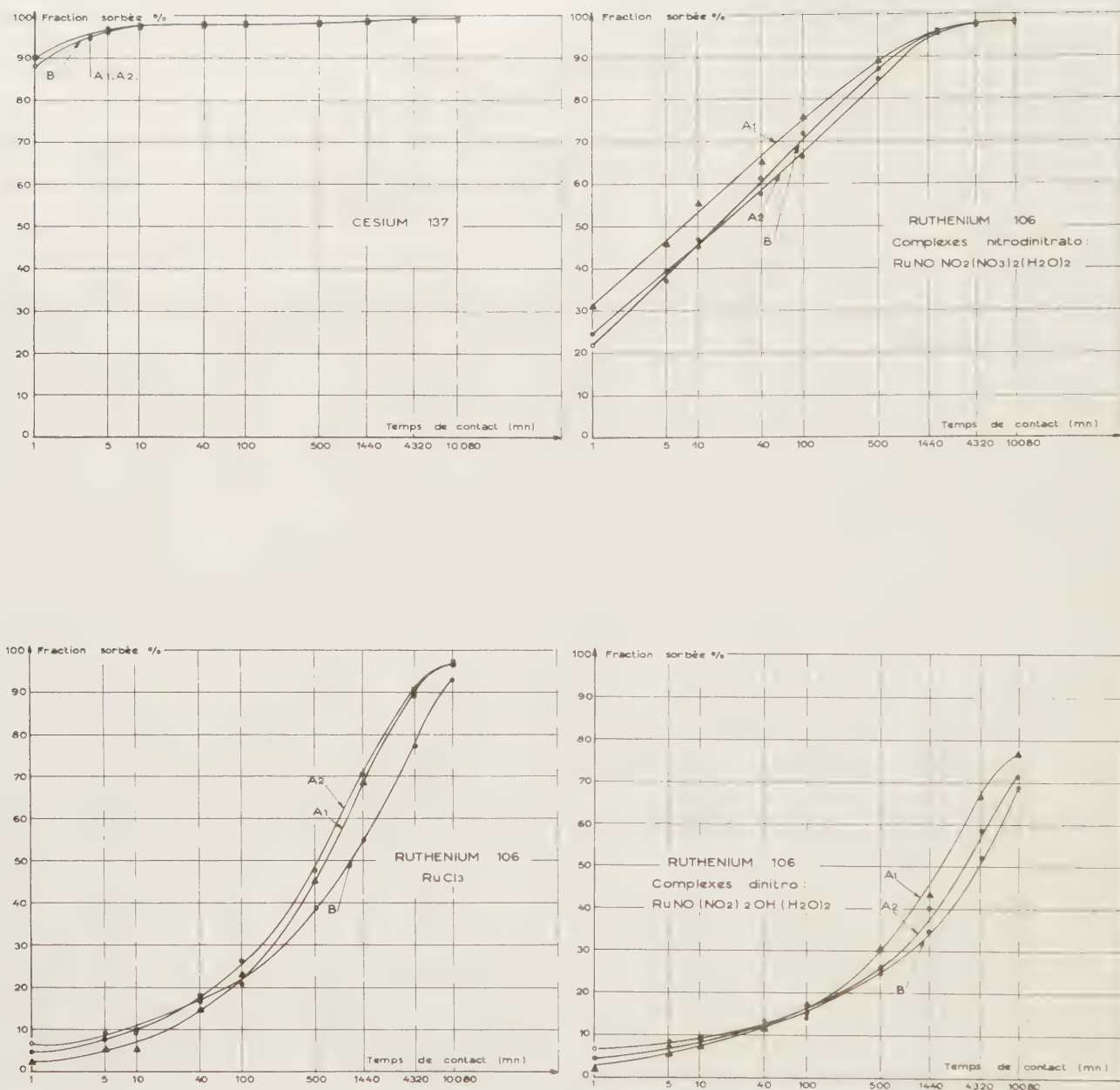


Figure 19 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de la Grande Fraize en fonction du temps de contact. Influence de la nature de l'horizon.

1.2. INFLUENCE DE LA NATURE DU SOL

Afin de mettre en évidence l'influence de la texture et de la matière organique sur la mobilité du ruthénium-106, nous allons comparer la sorption des trois solutions de ruthénium-106 par les différents horizons des deux sols acides étudiés.

1.2.1. Influence de la texture

Quel que soit l'horizon considéré, le sol du Rudlin à texture sablo-limoneuse sorbe le ruthénium-106 à une vitesse inférieure à celle du sol de la Grande Fraize à texture limono-sableuse (Fig. 18 et 19). La texture grossière d'un sol augmente donc la mobilité de ce radionucléide, mais les conclusions ne doivent pas être données trop hâtivement, car ces deux sols représentent un échantillonnage trop restreint et d'autre part, certains paramètres comme le pH et la teneur en matière organique peuvent jouer eux aussi un rôle non négligeable. Nous pouvons par conséquent comparer les horizons A₁₂ du Rudlin et A₂ de la Grande Fraize dont le pH et la teneur en matière organique sont très voisins, nous constatons alors que la sorption de 50 % de la radioactivité initiale est obtenue au bout d'un temps d'agitation très différent et égal respectivement pour ces deux horizons à :

70 mn	et	15 mn	pour les complexes nitrodinitrato
3 jours	et	500 mn	pour le chlorure de ruthénium
6 jours	et	3 jours	pour les complexes dinitro.

Ainsi la texture des sols acides joue un rôle plus important au cours de la sorption du ruthénium-106 que celle des sols calcaires.

1.2.2. Influence de la teneur en matière organique

- Comparaison des différents horizons d'un même sol

Le sol du Rudlin présente un profil peu différencié dont l'évolution est freinée par la présence du hêtre, de la fêtuque et d'un type de granite riche en plagioclase, en amphibole et en apatite. Seule la teneur en matière organique de ces horizons est différente (le pourcentage de carbone varie de 7,1 % dans l'horizon A₁₁ à 0,9 % dans l'horizon C).

Pour les trois formes de ruthénium-106 et pour un temps de contact sol-solution radioactive donné, la fraction sorbée diminue au fur et à mesure que l'horizon a été prélevé plus profondément dans le profil (Fig. 18). Ainsi les horizons superficiels, riches en matière organique, ont une vitesse de sorption inférieure à celle des horizons profonds pauvres en matière organique. La matière organique, à l'inverse des sols calcaires, favorise la mobilité du ruthénium-106 dans les sols acides.

- Destruction de la matière organique

Dans le tableau 23 nous comparons la sorption du ruthénium-106 par l'horizon A₁₁ du Rudlin avant et après destruction de la matière organique selon une méthode déjà dé-

crite (chap. 4 - § 3.2.2). Nous constatons que la présence de matière organique diminue la fraction sorbée de ruthénium-106 et cela principalement pour les faibles temps de contact. Après destruction de la matière organique, la vitesse de sorption devient alors comparable à celle des horizons plus profonds, mais cette destruction entraîne une élévation du pH de la solution, ce qui peut éventuellement fausser l'interprétation des résultats.

TABLEAU 23 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A₁₁ du Rudlin avant et après destruction de la matière organique

Radionucléides	Temps de contact	Horizon A ₁₁ du Rudlin						
		Sans destruction de la matière organique		Destruction de la matière organique par l'eau oxygénée		Destruction de la matière organique au four		
		Fraction sorbée %	pH	Fraction sorbée %	pH	Fraction sorbée %	pH	
Césium-137	100 mn	98,2	4,1	98,0	4,5	98,4	5,3	
	1 jour	99,2	4,2	99,1	4,6	99,3	5,1	
	7 jours	98,9	4,1	99,1	4,4	99,4	5,1	
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato RuNO NO ₂ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂	100 mn	48,2	4,0	61,2	4,3	68,2	5,0
		1 jour	75,4	4,0	82,4	4,1	80,3	4,7
		7 jours	95,0	4,2	94,2	4,2	92,5	4,6
	Chlorure de ruthénium RuCl ₃	100 mn	4,9	4,0	7,3	4,8	7,6	4,8
		1 jour	17,3	4,1	24,0	4,6	25,3	4,6
		7 jours	76,8	4,1	80,1	4,4	82,5	4,4
	Complexes dinitro RuNO(NO ₂) ₂ OH(H ₂ O) ₂	100 mn	2,6	3,8	5,3	4,6	5,2	4,6
		1 jour	17,4	4,0	20,0	4,3	22,3	4,3
		7 jours	42,5	4,1	51,4	4,3	53,2	4,3

1.2.3. Conclusions

Pour les sols acides l'influence de la texture semble plus marquée que pour les sols calcaires, elle est cependant toujours maximale pour les complexes anioniques du ruthénium et pour de faibles temps de contact sol-solution radioactive.

Bien que l'interprétation des résultats présente certaines difficultés, nous pouvons penser que la matière organique, à l'inverse des sols calcaires, favorise dans les sols acides la mobilité de toutes les formes de ruthénium-106.

Par contre, la fraction sorbée de césium-137 est très voisine quelle que soit la nature du sol étudié.

2. INFLUENCE DU PH DU SOL SUR LA SORPTION DU RUTHENIUM-106

Nous avons remarqué précédemment (chap. 5 - § 1.1.3) que le pH du sol exerce une influence sur la sorption du ruthénium-106 et, qu'en particulier, un pH acide entraîne une diminution de la vitesse de sorption de ce radionucléide. Afin de vérifier ces résultats, nous allons faire croître le pH de la solution radioactive contenant l'horizon A₁₁ du Rudlin de 4 à 9 par addition d'hydroxyde de calcium. La fraction sorbée est déterminée au bout de 100 mn, 1 jour et 7 jours de contact; des temps plus faibles ne permettant pas la stabilisation du pH en raison de l'acidité d'échange du sol.

Les résultats sont donnés dans le tableau 24 et les figures 20, 21 et 22.

TABLEAU 24 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A₁₁ du sol brun acide du Rudlin
- Influence du pH

Radionucléides		Temps de contact	Fraction sorbée (%) pH					
			4	5	6	7	8	9
Césium-137		100 mn	98,2	97,5	96,4	98,4	98,3	97,5
		1 jour	99,2	97,5	97,8	98,4	98,6	98,0
		7 jours	98,9	98,8	99,1	98,4	99,4	99,0
Ruthénium-106	Complexes nitrodinitrato $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	100 mn	48,2	52,3	57,4	69,1	70,2	75,0
		1 jour	75,4	82,1	87,4	92,4	92,4	91,8
		7 jours	95,0	94,4	96,2	96,3	97,4	97,3
	Chlorure de ruthénium RuCl_3	100 mn	4,9	12,7	32,8	44,0	47,2	44,9
		1 jour	17,3	31,4	50,1	79,2	83,1	84,7
		7 jours	76,8	82,3	85,3	90,0	89,4	85,1
	Complexes dinitro $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$	100 mn	2,6	10,3	20,1	30,4	30,0	27,2
		1 jour	17,4	25,4	42,3	76,7	81,4	79,3
		7 jours	42,5	43,4	65,2	72,4	89,4	78,1

Nous constatons tout d'abord que la vitesse de sorption du césium-137 est insensible aux variations de pH, ce qui permet d'expliquer la vitesse de sorption très voisine de ce radionucléide par les sols calcaires et acides.

Par contre, la sorption des différentes formes de ruthénium-106 varie en fonction du pH. La sorption maximale est obtenue pour un pH voisin de 7-8 alors que pour les pH plus basiques la sorption diminue par suite de la solubilisation des composés organiques. D'une manière générale, le pH a un effet d'autant plus marqué sur la sorption du ruthénium-106 que le temps de contact sol-solution radioactive est plus faible et que la solution a un caractère plus anionique. Pour illustrer cette remarque nous pouvons noter que de pH 4 à 7-8 la fraction sorbée après 100 mn de contact est multipliée respective-

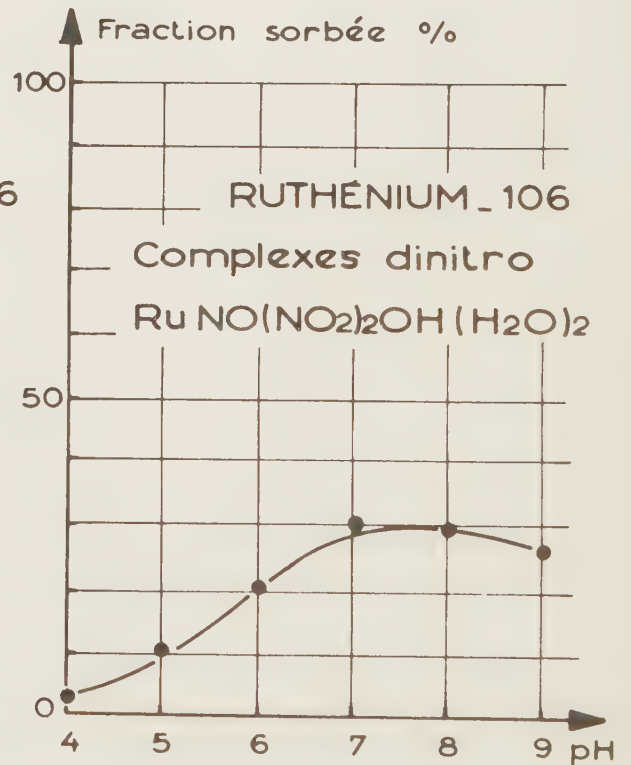
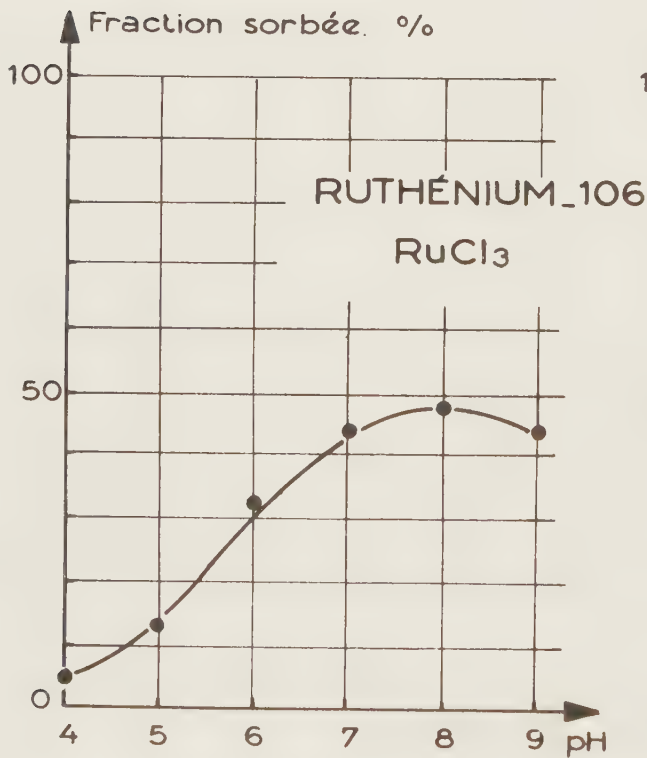
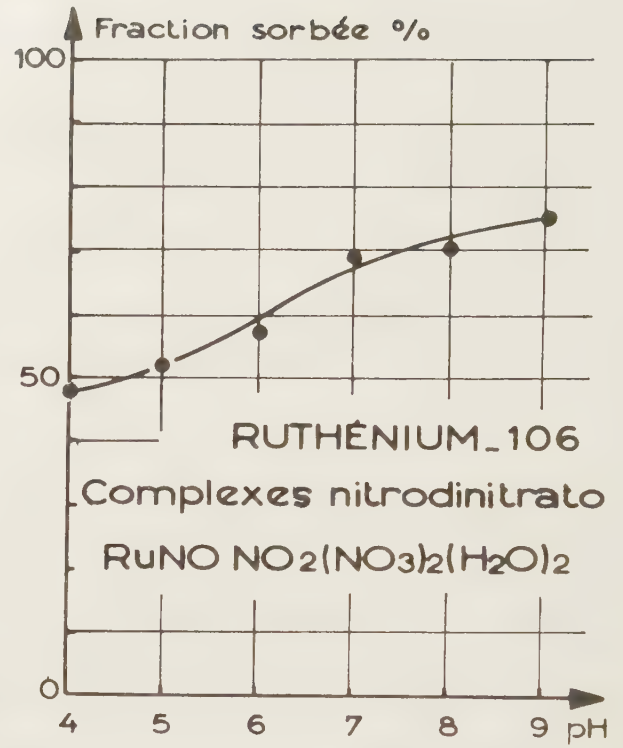
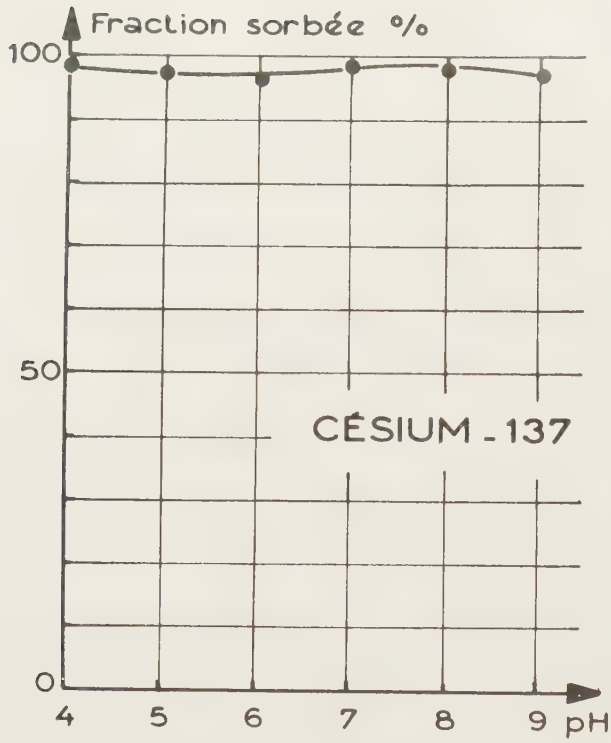


Figure 20 - Sorption du césium -137 et des trois formes de ruthénium -106 par l'horizon A₁₁ du sol brun acide du Rudlin.
Influence du pH - Temps de contact : 100 mn.

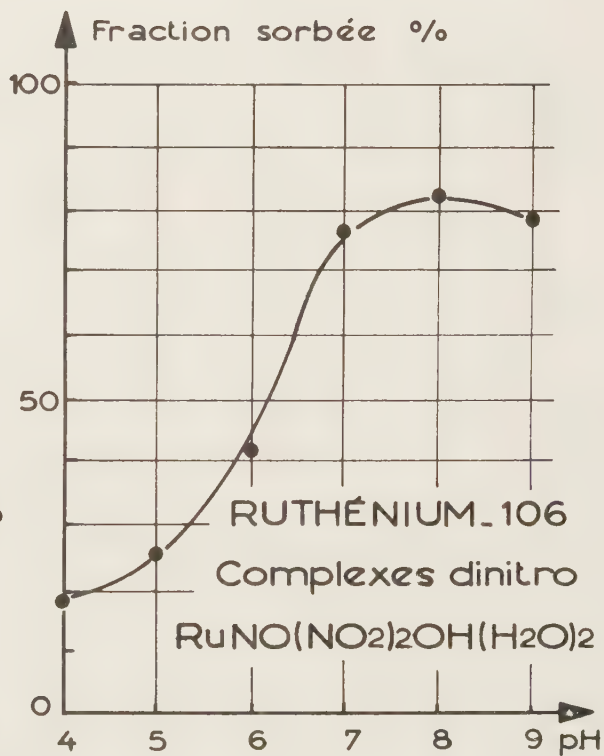
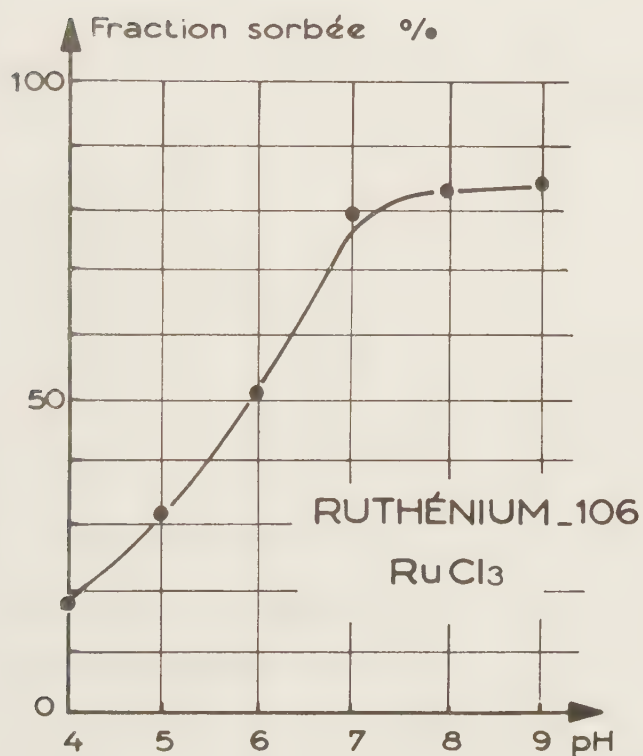
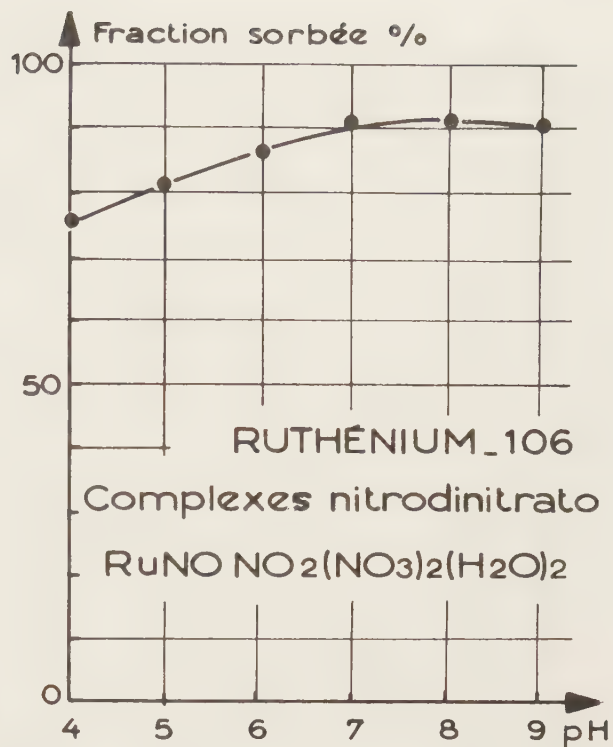
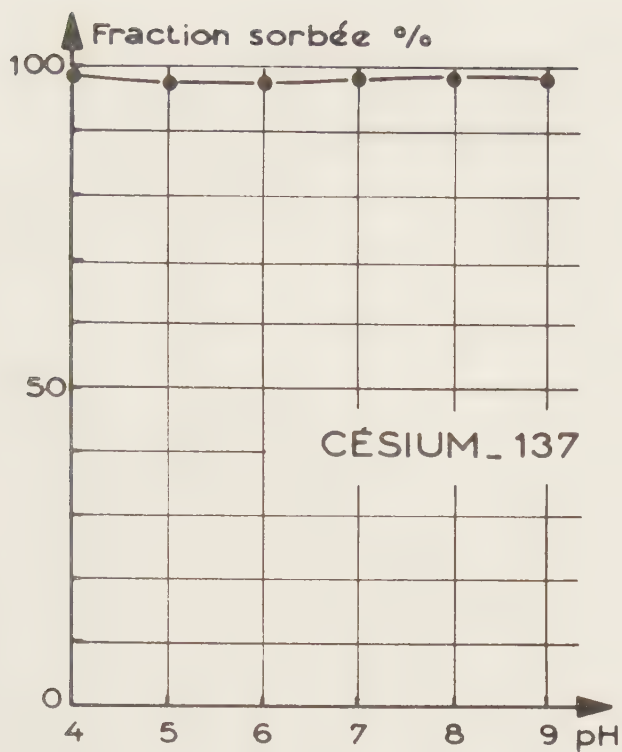


Figure 21 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106
l'horizon A₁₁ du sol brun acide du Rudlin.
Influence du pH - Temps de contact : 1 jour.

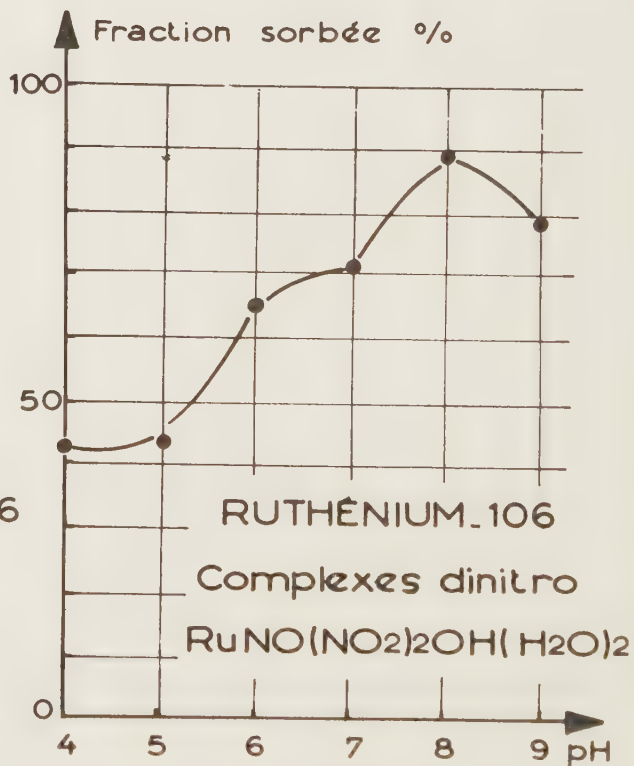
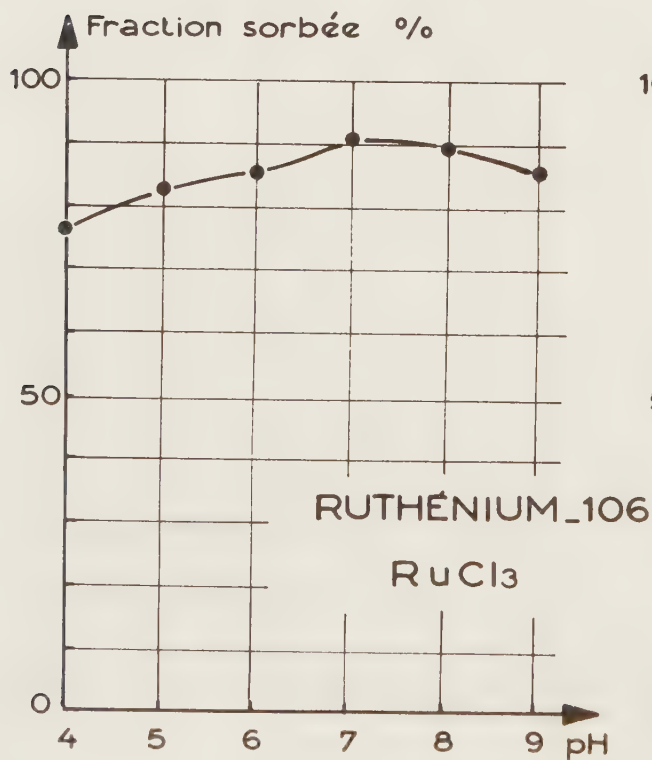
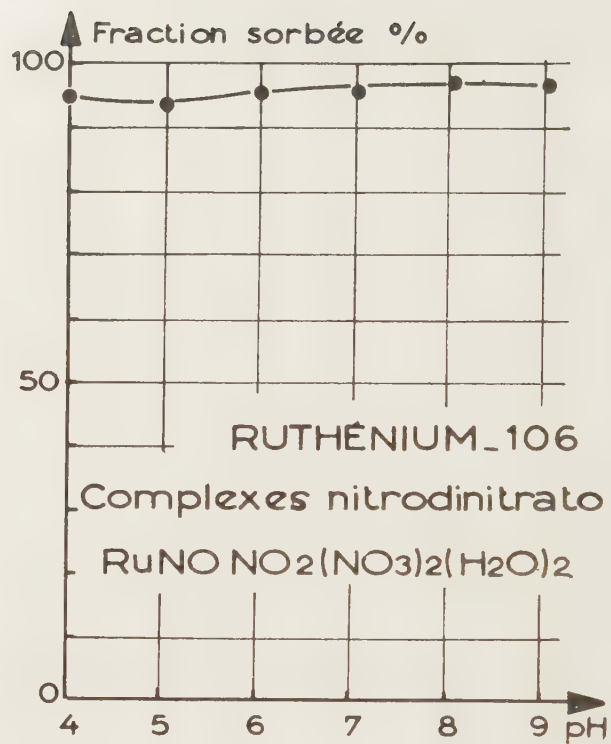
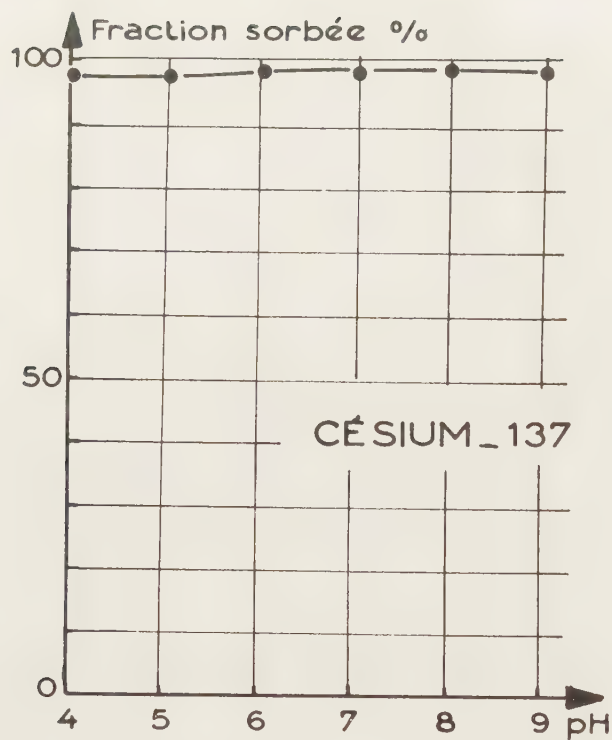


Figure 22 - Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A₁₁ du sol brun acide du Rudlin. Influence du pH - Temps de contact : 7 jours.

ment par 1,5 , 9 et 12 selon que l'on considère les complexes nitrodinitrato, le chlorure de ruthénium et les complexes dinitro.

Il est d'autre part très intéressant de constater que la fraction sorbée, pour un pH 7-8 obtenu après ajustement à cette valeur de la suspension du sol acide du Rudlin (horizon A₁₁), devient comparable dans une certaine mesure à celle que nous avons déjà déterminée pour les sols calcaires (Fig. 12).

En conclusion, cette étude de la sorption en fonction du pH du sol est qualitative. Elle permet seulement de constater, qu'à l'inverse du césium-137, le ruthénium-106 est très sensible aux variations de pH et que la différence de pH qui existe entre les sols acides et calcaires peut expliquer dans une certaine mesure les variations observées de vitesse de sorption. En réalité, ce problème est très complexe car la variation de concentration en ion H^+ de la solution entraîne une modification par hydrolyse dans la composition des différents complexes [23]. Ainsi les caractères propres des sols calcaires et acides, et en particulier le pH, exercent une influence prédominante sur la sorption du ruthénium-106, mais il faut encore rappeler que la méconnaissance des structures chimiques véhiculées par les solutions de ruthénium-106 représente l'inconnue la plus grande de ce problème.

CHAPITRE 6

DISCUSSION ET CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de ce travail, nous avons été amenés dans un premier temps, à constater la mobilité du ruthénium-106 dans un environnement correspondant aux sols agricoles irrigués avec les eaux du Rhône contaminées au préalable par les rejets radioactifs de certaines installations nucléaires. Nous avons signalé, dans une publication récente, que le ruthénium-106 présent sous formes de complexes du nitrosylruthénium n'est fixé que très lentement par les sédiments des canaux d'irrigation; la fraction restante de ces complexes est sorbée essentiellement par les horizons superficiels de tous les sols irrigués, mais peut aussi migrer partiellement et assez profondément dans les profils. Ce fait contraste avec les résultats obtenus pour le césium-137, ce dernier radionucléide est éliminé presque totalement et très rapidement des eaux d'irrigation par suite d'une sorption rapide par les sédiments; seuls quelques sols proches du Rhône sont contaminés faiblement, par ce radionucléide qui, peu mobile, reste localisé dans les premiers centimètres du sol. Aussi, tout au cours de cette étude en laboratoire, nous comparerons la mobilité du ruthénium-106 à celle du césium-137 qui servira d'élément de référence.

Le césium-137 présente des caractères uniquement cationiques, aussi pour cette raison, il est sorbé très rapidement par tous les sols quelles que soient les caractéristiques du sol et la vitesse de percolation des solutions radioactives.

Le comportement du ruthénium-106 dans les sols est beaucoup plus complexe en raison de la multitude de ses formes chimiques. Globalement le ruthénium-106 présente moins d'affinité pour les sols et, par conséquent, pourra migrer dans les horizons plus profonds. Néanmoins, la propriété qu'a ce radionucléide de former des complexes à caractères anioniques et cationiques entraîne une sorption différente des diverses solutions étudiées. Aussi après avoir déterminé, par passage sur résine, les formes présentes à un instant donné (tableau 7) nous avons essayé de suivre leur comportement à la fois dans les sols acides et calcaires. Ainsi les complexes nitrodinitrato, présentant en majorité des caractères cationiques, correspondent à la forme de ruthénium-106 dont le comportement dans les sols se rapproche le plus de celui du césium-137. Par contre au fur et à mesure que la fraction anionique augmente, la mobilité du ruthénium-106 devient de plus en plus grande et pour cette raison, les complexes dinitro, en majorité anioniques, sont moins sorbés par les sols. L'étude par agitation (Fig. 11) a permis, d'autre

part, de montrer que l'influence de la nature ionique de la solution étudiée sur la sorption est d'autant plus apparente que le temps de contact sol-solution radioactive est faible. Néanmoins, s'il est relativement aisé de déterminer la nature chimique et ionique des complexes en solution, il est pratiquement impossible de suivre leur transformation au cours de leur migration dans les sols. Toutefois il est probable que les formes cationiques qui correspondent à la forme A de notre classification (Fig. 10) sont sorbées très rapidement alors que les formes anioniques évoluent, soit progressivement vers des formes cationiques plus sorbables (forme B), soit subissent une hydrolyse très lente (forme C) pour être finalement fixées par les horizons profonds de sols à faible vitesse de percolation, d'où l'importance d'étudier le paramètre temps de contact sol-solution radioactive.

Au cours de l'analyse de percolation (Fig. 7, 8, 9) nous avons remarqué que la fraction sorbée des différentes formes de ruthénium-106 augmente quand la vitesse de percolation diminue. L'étude par agitation (Fig. 11) a confirmé et précisé cette conclusion. La sorption dépend ainsi directement du temps de contact et son importance est d'autant plus marquée que la solution de ruthénium-106 présente un caractère plus anionique.

Un troisième paramètre doit être pris en considération. Il s'agit de la nature du sol dont les caractéristiques étudiées sont la texture, la teneur en matière organique et le pH.

- Les expériences par percolation des solutions radioactives à vitesse lente et identique pour tous les sols (tableau 12) et par agitation en fonction du temps de contact (Fig. 12, 18, 19) ont mis en évidence, d'une manière générale, la faible influence de la texture sur la mobilité du ruthénium-106. Ainsi globalement la fraction sorbée n'augmente généralement que de quelques pour cent lorsque nous passons d'un sol à texture sableuse à un sol limoneux. Nous pouvons expliquer cette faible importance, en apparence, de la texture par l'affinité très grande des fractions fines pour le ruthénium-106; en effet, de très faibles quantités d'argiles et de limons fins rencontrées généralement dans les sols les plus sableux permettent une sorption voisine de la sorption maximale. Cependant le rôle de la texture devient plus significatif pour les complexes anioniques et pour de faibles temps de contact sol-solution radioactive.
- Nous venons donc de constater le rôle secondaire de la texture sur la sorption du ruthénium-106, étudions maintenant l'influence de la matière organique. Si l'analyse granulométrique ne met pas en évidence ce rôle, car la séparation densimétrique est effectuée sans destruction de la matière organique et des ponts calciques, nous pouvons rappeler le comportement spécial du sol de Barthelasse (Fig. 12) et des horizons superficiels du Rudlin (Fig. 18) tous riches en matière organique. Dans tous les cas, la matière organique modifie la mobilité du ruthénium-106. Dans les sols calcaires, elle augmente la sorption vraisemblablement par l'intermédiaire du pH et du taux de saturation en agissant sur la transformation des formes chimiques et sur les possibilités de fixation ionique, son rôle est alors plus marqué pour les solutions de ruthénium à caractères anioniques. Au contraire, en sol acide, la mobilité du ruthénium est accrue; la matière organique maintiendrait à leur état les formes de ruthénium électronégatives

et même pourrait former des complexes organo minéraux de même charge et pseudosolubles.

- L'étude de la sorption en fonction du pH (Fig. 20, 21, 22) a permis de constater que la mobilité du ruthénium-106, dans les sols acides par rapport aux sols calcaires, peut être expliquée en une certaine mesure par la différence de pH entre ces deux types de sol; en effet, l'augmentation artificielle de l'alcalinité d'un sol acide augmente corrélativement la sorption du ruthénium-106.

A partir de ces premiers résultats, très intéressants, il serait utile de connaître l'évolution des différentes formes de ruthénium-106 dans les sols, mais actuellement la complexité de sa chimie n'a pas encore permis d'aborder ce problème. Nous n'avons pu, de ce fait, qu'accumuler des observations sur le mécanisme de la sorption et nous avons en particulier montré (Fig. 15, 17) que les composés anioniques et cationiques du ruthénium-106 sont sorbés par les particules du sol selon un processus différent : la sorption des complexes cationiques de nature physique dépend essentiellement de la surface des particules; si les phénomènes d'échange ionique existent, ils seraient alors complètement masqués. Par contre, la nature des particules joue un rôle lors de la sorption des complexes anioniques, ces derniers après une évolution lente, en complexes cationiques sont sorbés préférentiellement, à surfaces équivalentes, par les fractions granulométriques les plus fines.

En conclusion, nos investigations et nos résultats ont montré qu'actuellement il est possible de déterminer, à partir des expériences de percolation et d'agitation, la mobilité du ruthénium-106 dans les sols après la contamination éventuelle d'un site. Nous pouvons alors définir les caractéristiques des sols et des solutions de ruthénium-106 propices à une accumulation de la radioactivité à la surface du profil, ce qui dans certains cas de forte pollution entraînerait un risque réel de contamination de la couche arable des sols. D'autre part, dans d'autres conditions, la mobilité du ruthénium-106 évitera son accumulation en un point précis de l'environnement. Cette mobilité maximale est obtenue lorsque ce radionucléide se trouve sous forme de complexes anioniques dans des sols acides très perméables à texture sableuse et riches en matière organique; par contre, elle est minimale pour des complexes cationiques percolant dans des sols calcaires peu filtrants, à texture argileuse et riches en matière organique. Par comparaison avec les radionucléides artificiels produits par l'industrie nucléaire, le ruthénium-106 ne pose aucun problème concernant la pollution de l'environnement; en effet, sa dispersion dans le milieu et sa faible période constituent deux facteurs radioécologiques favorables.

LISTE DES TABLEAUX

Tableaux		Pages
1	Formation des complexes du nitrosylruthénium	4
2	Influence de la concentration en acide nitrique sur la formation à l'équilibre des différents complexes nitrato.....	6
3	Schéma de la formation des formes hydroxylées en solution aqueuse à partir des complexes nitrato du nitrosylruthénium	7
4	Caractéristiques analytiques des sols calcaires	18
5	Caractéristiques analytiques des sols acides	20
6	Proportions des différents complexes	23
7	Nature ionique des solutions de ruthénium-106 et de césium-137	25
8	Durées approximatives des percolations de colonnes de sol	26
9	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols calcaires, exprimée en pour cent de la radioactivité totale	29
10	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols calcaires, exprimée en pour cent de la radioactivité qui pénètre dans chaque tranche de sol	34
11	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact sol-solution radioactive	37
12	Influence de la nature du sol sur la mobilité du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 (Durée de la percolation pour 1 l de solution : 71,2h)	39
13	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols en fonction du temps de contact. Influence de la nature du sol ...	41
14	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Barthelasse avant et après destruction de la matière organique .	43
15	Teneur en ruthénium-106 et en césium-137 de chaque fraction granulométrique du sol de Piboulette	45
16	Sorption du ruthénium-106 et du césium-137 par chaque fraction granulométrique du sol de Piboulette	46
17	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact. Influence du diamètre des particules	47
18	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact. Influence du rapport sol-solution radioactive	50

	Pages
19 Kd(ml/g) en fonction du rapport sol-solution radioactive par un temps de contact de 7 jours	52
20 Détermination de la surface des particules	53
21 Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol du Rudlin en fonction du temps de contact. Influence de la nature de l'horizon	59
22 Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de la Grande Fraize en fonction du temps de contact. Influence de la nature de l'horizon	63
23 Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A ₁₁ du Rudlin avant et après destruction de la matière organique	64
24 Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A ₁₁ du sol brun acide du Rudlin. Influence du pH	65

LISTES DES FIGURES

Figures		Pages
1	Spectrogramme γ d'un échantillon de 10 g de sol	12
2	Spectrogramme γ du distillat provenant de la distillation du ruthénium-106 présent dans 40 g du même sol	15
3	Teneur en ruthénium-106 et en césium-137 dans les sols irrigués en fonction de la profondeur	16
4	Chromatographie sur papier en phase inversée des complexes du nitrosylruthénium. Eluant HNO_3 0,1N	24
5	Schéma d'une colonne de percolation	26
6	Répartition du césium-137 en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol	30
7	Répartition des complexes nitrodinitrato : $\text{RuNO NO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol	30
8	Répartition du chlorure de ruthénium : RuCl_3 en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol.	31
9	Répartition des complexes dinitro : $\text{RuNO}(\text{NO}_2)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2$ en fonction de la profondeur après percolation des colonnes de sol	31
10	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par les sols calcaires (en pour cent de la radioactivité qui pénètre dans chaque tranche de sol)	35
11	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact sol-solution radioactive	37
12	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 en fonction du temps de contact. Influence de la nature du sol	42
13	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact. Influence du diamètre des particules	48
14	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du temps de contact. Influence du rapport sol-solution radioactive	51
15	Isotherme de sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du rapport sol-solution radioactive (temps de contact : 7 jours)	54
16	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de Piboulette en fonction du rapport fraction granulométrique - solution radioactive. Influence du diamètre des particules (temps de contact : 1 heure)	55

		Pages
17	Surface des particules en fonction de la fraction sorbée de césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 (temps de contact : 1 heure)	56
18	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol du Rudlin en fonction du temps de contact. Influence de la nature de l'horizon	60
19	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par le sol de la Grande Fraize en fonction du temps de contact. Influence de la nature de l'horizon	62
20	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A ₁₁ du sol brun acide du Rudlin. Influence du pH - Temps de contact : 100 mn	66
21	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A ₁₁ du sol brun acide du Rudlin. Influence du pH - Temps de contact : 1 jour	67
22	Sorption du césium-137 et des trois formes de ruthénium-106 par l'horizon A ₁₁ du sol brun acide du Rudlin. Influence du pH - Temps de contact : 7 jours	68

BIBLIOGRAPHIE

- [1] GOLDSCHMIDT V.M., 1958 - Geochemistry.
The Clarendon Press, Oxford, XI, 730.
- [2] FONTAINE A., BERGER D., 1965 - L'application des propriétés chimiques du ruthénium
à des procédés de décontamination.
Rapport CEA R.2842.
- [3] SILVERMAN M.D., LEVY H.A., 1950 - A survey of the chemistry of Ruthenium in its
upper valence states.
Report of the Oak Ridge National Laboratory, ORNL-746.
- [4] SILVERMAN M.D., LEVY H.A., 1954 - Polarographic studies of Ruthenium in oxidation
states IV, VI, VII, and VIII.
J. Am. Chem. Soc., 76, 3319.
- [5] MARTIN F.S., 1954 - The distribution of Ruthenium tetroxide between carbon tetra-
chloride and aqueous alkali, acid, and neutral salt solution.
J. Am. Chem. Soc., 76, 2564.
- [6] WYATT E.I., RICKARD R.R., 1961 - The radiochemistry of Ruthenium U.S. Atomic
Energy Commission.
NAS-NS-3029.
- [7] LARSON R.P., ROSS L.E., 1959 - Spectro-photometric determination of ruthenium.
Anal. Chem. 31, 176.
- [8] MARSHALL E.D., RICKARD R.R., 1950 - Spectro-photometric determination of ruthenium.
Anal. Chem. 22, 795.
- [9] STONER G.A., 1955 - Spectrophotometric Determination of Ruthenium.
Anal. Chem. 27, 1186.
- [10] PARTINGTON J.R., 1947 - General and inorganic chemistry.
London : Macmillan Co.
- [11] MARTIN F.S., 1952 - A sexavalent ruthenium sulfate.
J. Am. Chem. Soc. 74, 3055.
- [12] FLETCHER J.M., JENKINS I.L., LEVER F.M., MARTIN J.J., POWELL A.R., TOOD R., 1955 -
Nitrato and nitro-complexes of nitrosylruthenium.
J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 378.
- [13] COTTON F.A., WILKINSON G., 1962 - Advanced Inorganic Chemistry.
John Wiley and Sons, Cambridge, 811.
- [14] BROWN P.G.M., FLETCHER J.M., WAIN A.G., 1957 - Nitrato nitrosylruthenium complexes
and their extraction from nitric acid systems by tributyl phosphate.
AERE C/R-2260
- [15] FLETCHER J.M., 1958 - Complexes derived from (RuNO) III and Ru IV.
J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 277.

- [16] BROWN P.G.M., FLETCHER J.M., HARDY C.J., KENNEDY , SCARGILL D., WAIN A.G., WOODHEAD J.L., 1959 - Proceedings of the second international conference on the peaceful uses of Atomic Energy. Geneva, 1958, 17, 118.
- [17] WAIN A.G., BROWN P.G.M., FLETCHER J.M., 1960 - The separation and estimation of nitro and non-nitro complexes of nitrosylruthenium in nitric acid solutions by paper chromatography. J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 346.
- [18] BROWN P.G.M., 1960 - Nitro complexes of nitrosylruthenium. J. Inorg. Nucl. Chem. 13, 73.
- [19] SCARGILL D., 1964 - Chromatographic method for the separation of nitrate and nitro complexes by trilaurylamine in nitrate system.
- [20] SKAYDAHL R.E., MASON E.A., 1962 - The solvent extraction of nitrosylruthenium by trilaurylamine in nitrate system. Technical report TID-16139.
- [21] STORY A.M., 1963 - Environment behavior of nitrosylruthenium. Doct. of philosophy - Univ. Texas.
- [22] NIKOLSKIJ B.P., IL'ENKO E.I., 1966 - Etude de l'hydrolyse des complexes nitrates de nitrosoruthénium. Radiochimie, 8, 2, 197.
- [23] BHAGAT S.K., GLOYNA E.F., 1965 - Radioactivity transport in water - Transport of nitrosylruthenium in an aquatic environment. U.S. AEC Report TID-22.870.
- [24] COWSER K.E., PARKER F.L., 1959 - Disposal of ORNL Liquid Wastes. ORNL-2806, Annual Report of Health Physics Division, Oak Ridge Laboratory, Oak Ridge, Tenn.
- [25] COWSER K.E., 1962 - Movement of ruthenium in the ORNL waste pit system. U.S. AEC Report TID-7628, 513.
- [26] LOMENICK T.F., 1963 - Movement of ruthenium in the white Oak Lake. Health Physics, 9, 835.
- [27] PARSONS P.J., 1962 - Movement at radioactive wastes through soil. Rapport canadien AECL-1077.
- [28] SIDDALL T.H., 1961 - Chemical Processing of Reactor Fuel. Academic Press, New-York.
- [29] AMAVIS R., 1969 - Introduction à l'étude du comportement physico-chimique du radio-ruthénium contenu dans les effluents radioactifs. Sym. Int. de Radioécolog. CEA-CEN Cadarache, 93.
- [30] BARBIER G. et collaborateurs, 1958 - Sur la prévision de la limite d'accumulation dans le sol et dans les récoltes d'éléments radioactifs de longue période apportés à un régime constant. C.R. Acad. Sciences 247, 2434.
- [31] NISHITA H., ESSINGTON E.H., 1967 - Effects of chelating agents on the movement of fission products in soils. Soil Sci. 103, 168.
- [32] AMY J.P., GRAUBY A., JACQUIN F. - Mobilité du ruthénium-106 dans l'environnement au cours des processus d'irrigation. C.R. Acad. Sc. Paris (en cours de publication).
- [33] KAHN B., 1955 - Procedures for the analysis of some radionuclides adsorbed on soil ORNL-1951 dans WYATT E.I., RICKARD R.R., 1961 - The radiochemistry of ruthenium. NAS-NS-3029.

- [34] BAUDE L., CUNQ M.J., IMBERT J.C., 1969 - Quelques méthodes de séparation et de dosage de produits de fission.
Rapport S.Pu N°F 9/66.
- [35] AMY J.P., GRAUBY A., JACQUIN F., 1970 - Contribution à l'étude de la migration du ruthénium-106 dans les sols irrigués du Bas-Rhône.
Radioprotection. Vol. 5, n°5.
- [36] MERCIER B.W., 1960 - The removal of cesium and strontium from condensate wastes with clinoptilolite.
U.S.A.E.C. Report HW-66276, General Electric Co, Hanford Atomic Products Operation, Richland, Wash.
- [37] BREY W.S., 1958 - Principles of physical chemistry
Appleton - Century - Crofts, Inc., New-York, 245.
- [38] REYNOLDS T.D., GLOYNA E.F., 1963 - Radioactivity transport in water. Transport of strontium and cesium by stream and estuarine sediments.
U.S. Atomic Energy Commission Contract AT (11-1)-490.
- [39] JONES R.F., 1960 - The accumulation of nitrosylruthenium by the particules and marine organisms.
Limnol. Oceanogr. 5, 312.

Edité
par le Bureau de Documentation
C.E.N. CADARACHE

